

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

PAR

Henri BRUNEL

1^{re} THÈSE. — Acroïéines α - β substituées. Préparation. Etude chimique et physico-chimique. Constantes. (Réfringences, dispersions optiques, réfractivités, pouvoirs rotatoires magnétiques, Parachors, Effet Raman).

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

28 JUIL.

Soutenues le 1939, devant la Commission d'examen.

M. COURTOT, *Président.*

M. DE MALLEMANN

M. URION

M. DONZELOT

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

PAR

Henri BRUNEL

1^{re} THÈSE. — Acroléines α - β substituées. Préparation. Etude chimique et physico-chimique. Constantes. (Réfringences, dispersions optiques, réfractivités, pouvoirs rotatoires magnétiques, Parachors, Effet Raman).

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1939, devant la Commission d'examen.

M. COURTOT, *Président.*

M. DE MALLEMANN

M. URION

M. DONZELOT

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

UNIVERSITÉ DE NANCY. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT

Assesseur : M. HUSSON

Doyen honoraire : M. LEAU

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.,
BOURION, CUENOT, GAIN, LEAU, RAYBAUD, FALLOT.

Maîtres de conférences honoraires : MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL, RAUX.

Secrétaire honoraire : M. BERTRAND.

Professeurs :

MM. MAUDUIT	Electrotechnique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie tinctoriale.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DELSARTE	Analyse supérieure.
DUBREIL	Calcul différentiel et intégral.
RÉMY	Zoologie.
CERIGHELLI	Botanique.
DONZELOT	Chimie physique et Electrochimie.
LERAY	Mathématiques appliquées.
JOLY	Géologie de la Lorraine.
LAPORTE	Physique.
POIROT	Physique.
ROUBAULT	Géologie.

Maîtres de conférences :

MM. DIEUDONNÉ	Mathématiques.
EICHHORN	Botanique.

Secrétaire : M. LAPOINTE



A MES PARENTS

A MM. COURTOT, DE MALLEMANN,
URION ET DONZELOT

Professeurs à la Faculté des Sciences de Nancy

Acroléines α - β substituées

Préparation. Etude chimique et physico-chimique. Constantes

INTRODUCTION

Aldolisation, Crotonisation et Synthèse

La synthèse ou reconstitution des molécules à partir de leurs éléments, atteint en Chimie organique, domaine des molécules à grand nombre d'atomes divers, un degré de complexité qui entraîne le plus souvent la nécessité de procéder par étapes successives.

Pour réaliser ce travail architectural et « monter » progressivement les diverses pièces de la molécule finale, la chimie organique utilise certaines propriétés des molécules initiales, propriétés définies par des groupements fonctionnels susceptibles de réagir entre eux en permettant la soudure des chaînes carbonées.

Cette opération peut être réalisée plusieurs fois successivement. Il ne reste plus ensuite qu'à transformer éventuellement les groupements fonctionnels de la molécule obtenue en d'autres groupements qui lui conféreront les propriétés recherchées. On a donné à ce mode de synthèse le nom de synthèse par enchaînement.

Cet enchaînement peut être accompagné d'une élimination de molécules simples (H^2O , $Na X$, p. ex.) entre les groupements fonctionnels qui entrent en réaction pour aboutir à la soudure de deux chaînes avec ou sans formation d'un groupement fonctionnel nouveau. On sait l'import-

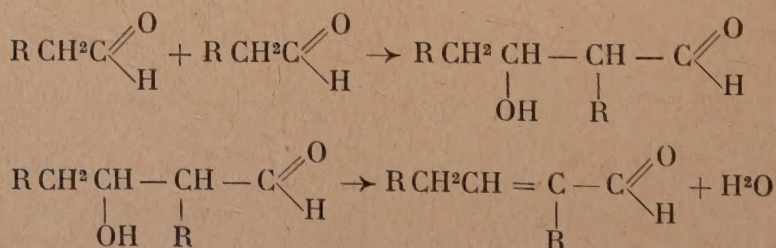
tance que présentent à ce point de vue les molécules possédant des atomes mobiles ou des groupements fonctionnels instables, et une partie de la synthèse en chimie organique a pour objet la préparation de telles molécules comportant des groupements labiles par eux-mêmes ou conférant à certains atomes voisins une mobilité particulière.

Un grand nombre de réactions d'enchaînement obtenues à partir de semblables molécules ont été dénommées réactions de condensation (condensation des dérivés sodés des éthers maloniques ou des β dicétones avec les halogénures d'alcoyle, par exemple) ; mais le terme convient d'une façon plus précise au cas où deux molécules semblables ou différentes entrent en combinaison pour en donner une troisième sans aucune élimination.

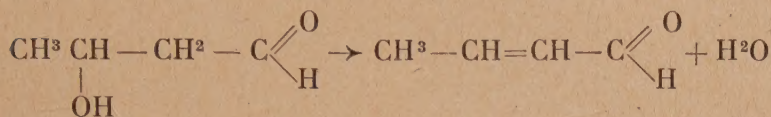
Parmi ce dernier type de réactions chimiques, l'une des plus curieuses et des plus anciennement connues est la condensation des aldéhydes entre eux ou avec eux-mêmes. Cette condensation peut affecter plusieurs formes suivant la nature des aldéhydes et les conditions expérimentales.

1° Tous les aldéhydes aliphatiques qui ne sont pas entièrement substitués en α se condensent en milieu alcalin pour donner des aldéhydes β alcools ou aldols qui sont des dimères de l'aldéhyde initial. C'est la réaction d'aldolisation.

Ces aldéhydes alcools perdent facilement une molécule d'eau pour donner des aldéhydes éthyléniques α - β : l'ensemble de la condensation et de la déshydratation constitue la crotonisation.

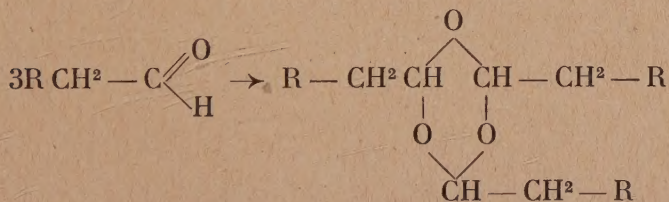


La condensation a toujours lieu, pour les aldéhydes aliphatiques, en α par rapport à la fonction aldéhydique. Dans le cas de l'éthanal la fonction alcool secondaire formée se trouvant au voisinage d'atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, l'acétaldol est assez stable. Sa déshydratation n'a lieu que sous l'influence de la chaleur et vers 100° (1)-(2).



Pour les termes supérieurs, l'oxhydrile se trouvant au voisinage d'un atome d'hydrogène tertiaire, la déshydratation se produit beaucoup plus facilement et l'on peut obtenir, soit des aldols à basse température, soit, directement, les aldéhydes éthyléniques, lorsqu'on laisse la température s'élever par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

2° Les aldéhydes aliphatiques se transforment à froid sous l'action de certains réactifs (ZnCl_2 , HCl étendu, par exemple) en paraldéhydes qui sont des trimères de l'aldéhyde initial, et ne possèdent plus les propriétés chimiques du groupement fonctionnel aldéhydique (3). L'étude physique de ces composés, et, en particulier, leurs réfractions moléculaires, conduit à leur attribuer une formule cyclique :



Sous l'action du chlorure de zinc, par exemple, il peut

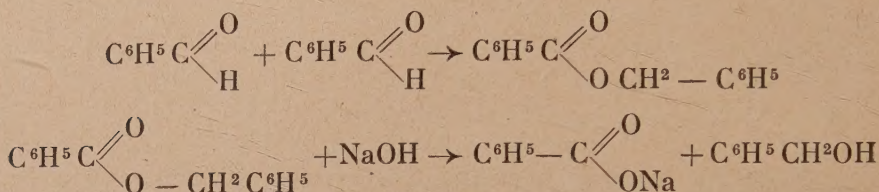
(1) Lieben, *Monatsh.*, 13, 519 ; 1892.

(2) Muller, *Bull. Soc. chim.*, 6-796 ; 1866.

(3) Lieben, *Lieb. Ann. Supp. B.*, 1, 114 ; 1861.

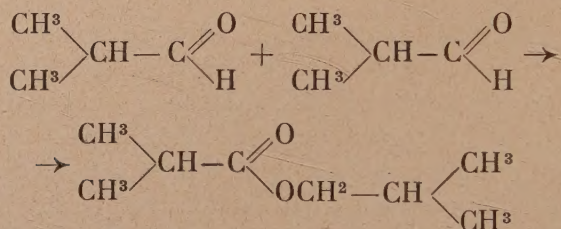
encore se former des polymères plus élevés : les métaldéhydes ⁽¹⁾.

3^o L'aldéhyde benzoïque et divers aldéhydes cycliques donnent en présence de solutions aqueuses de soude ou de potasse des éthers-sels qui sont des dimères de l'aldéhyde initial.

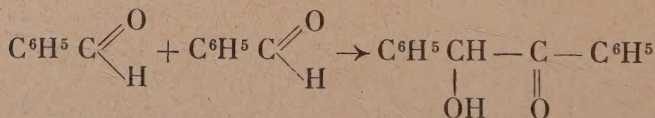


C'est la réaction de Canizzaro.

Certains aldéhydes aliphatiques α disubstitués et les aldéhydes aliphatiques α trisubstitués donnent en milieu faiblement alcalin des réactions semblables ⁽²⁾.



4^o Enfin, le cyanure de potassium en solution alcoolique et à chaud transforme l'aldéhyde benzoïque en une cétone alcool bicyclique, la benzoïne dimère également de l'aldéhyde initial ⁽³⁾.



(1) Kékulé et Zinke, *Lieb. Ann.*, 162, 125 ; 1872.

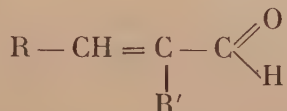
(2) Franke, *Monatsh.*, 21, 1122 ; 1901.

(3) Liebig et Wolher, *Lieb. Ann.*, 3, 276 ; 1832. — Zinin, *Lieb. Ann.*, 34, 186, 1840. — Zinke, *Lieb. Ann.*, 198, 151 ; 1879.

La même réaction se produit dans les mêmes conditions pour d'autres aldéhydes aromatiques [aldéhyde anisique ⁽¹⁾, aldéhyde cuminique ⁽²⁾ et certains aldéhydes hétérocycliques (furfurol) ⁽³⁾]. D'une façon générale elle est donnée

par des aldéhydes dans lesquelles la fonction $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O}' \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ est fixée sur le carbone tertiaire d'un noyau.

Parmi ces différentes réactions, les réactions d'aldolisation et de crotonisation présentent un intérêt particulier. En effet, elles permettent non seulement de condenser les aldéhydes aliphatiques entre eux ou avec eux-mêmes, mais encore avec des aldéhydes cycliques ou hétérocycliques. Elles fournissent donc un moyen particulièrement simple de préparer des composés de formule générale :



ou acroléines α - β substituées dans lesquelles R' est un radical alcoyl, R pouvant être :

- soit un radical alcoyl (α alcoyl β alcoyl acroléines) ;
- soit un noyau cyclique ou hétérocyclique : par exemple C^6H^5 (α alcoyl β phényl acroléine) ou $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}$ (α alcoyl β furyl acroléine) (2).

Par des transformations chimiques appropriées des groupements fonctionnels contenus dans la molécule des acroléines α β substituées on pourra passer aux composés saturés correspondants ou bien aux alcools ou aux acides et à leurs dérivés.

Dans le présent travail, nous avons recherché la préparation d'aldéhydes polyéthyléniques complexes à noyau

(1) Rossel, *Lieb. Ann.*, 151, 33 ; 1869.

(2) Bösler, *Ber.*, 14, 324 ; 1881.

(3) E. Fischer, *Lieb. Ann.*, 211, 218 ; 1882.

cyclique ou hétérocyclique, en vue d'étudier les propriétés optiques de ces composés qui, en raison de leur structure, devaient être particulièrement intéressantes, et pouvaient en outre fournir des renseignements au sujet de l'influence des groupements voisins (doubles liaisons conjuguées et chaînes latérales) sur les propriétés additives.

Après avoir mis au point une méthode générale d'aldolisation et de crotonisation applicable à un très grand nombre d'aldéhydes, nous avons donc procédé à une étude chimique des composés obtenus dans le but de les identifier ou de vérifier leurs formules de structure en dosant les différentes fonctions contenues dans leur molécule ; puis nous avons déterminé les constantes, les dispersions, les réfractions moléculaires, les parachors, les spectres Raman et les pouvoirs rotatoires magnétiques.

L'exposé des résultats obtenus dans chacun de ces domaines fera l'objet d'un chapitre spécial.

Ces recherches ont été effectuées à la Faculté des Sciences de Nancy.

La partie chimique a été étudiée au laboratoire du P. C. B. Je remercie M. le Professeur Urion pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail et pour l'examen attentif qu'il a bien voulu en faire.

Je prie M. le Professeur Travers, directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques d'accepter mes remerciements pour sa grande bienveillance qui nous a facilité l'accomplissement de notre tâche dans des conditions difficiles.

Que M. le Professeur Courtot qui a bien voulu accepter de présider le jury de notre thèse après avoir mis à notre disposition l'appareillage perfectionné de son laboratoire pour l'étude des dispersions et des parachors, trouve ici l'expression de ma gratitude, je n'ai pas oublié le réconfort de sa paternelle autorité.

Je prie également M. le Professeur De Mallemann d'accepter mes remerciements pour la grande amabilité avec laquelle il nous a permis d'utiliser les installations de son

laboratoire et pour la complaisance avec laquelle il nous a initié à la technique des mesures et guidé dans l'étude du Pouvoir Rotatoire Magnétique pour la préparation de notre deuxième thèse.

L'étude des Spectres Raman a été faite grâce à M. le Professeur Donzelot. Je garde un souvenir reconnaissant de la bonté avec laquelle il m'a si souvent permis de résoudre de nombreuses difficultés.

Merci, enfin, à M. Anziani, chef de travaux pratiques, pour tant de services appréciables qu'il m'a rendus et aux préparateurs des différents laboratoires, en particulier à M. Thuillier, pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATIONS. ÉTUDE CHIMIQUE
CONSTANTES

CHAPITRE I

Préparations.

La préparation des aldols ou des aldéhydes éthyléniques en milieu alcalin a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1).

Son principal inconvénient réside dans la formation facile de résines à côté du produit de condensation recherché. Ces résines proviennent de condensations successives provoquées par le contact prolongé des produits de réaction avec l'alcali ; aussi les méthodes utilisées diffèrent-elles essentiellement par le mode opératoire choisi en vue d'éviter la formation des résines. On peut à ce point de vue les classer en trois groupes :

1^o *Méthode utilisant un solvant* (Grignard et Abelman) : pour soustraire les aldols au contact prolongé du catalyseur les auteurs ont utilisé un solvant dans lequel les aldéhydes à condenser sont très solubles, ainsi que leur produit de condensation. La réaction se produit à la surface de séparation des deux phases ou à leur contact plus ou moins intime provoqué par agitation.

En choisissant convenablement la solution alcaline, le produit de condensation y est peu soluble ; il passe en solution dans l'éther et se trouve ainsi soustrait à une action ultérieure du catalyseur. Les auteurs précités purent ainsi obtenir avec de bons rendements le butanal 1 ol 3 et les aldéhydes alcool correspondant à la condensation des premiers termes des aldéhydes aliphatiques en opérant vers 0°. En laissant la température s'élever, ils obtenaient au contraire les aldéhydes éthyléniques. Cette méthode séduisante

(1) Michael, *Ann. Chem. J.*, 5, 190 ; 1883.

en apparence présente des inconvénients et comporte des difficultés opératoires dues précisément à l'utilisation du solvant. Celui-ci diminuant l'action du catalyseur, entraîne l'obligation d'utiliser des solutions plus actives, d'où un risque plus grand d'emballement de la réaction qui oblige à maintenir une réfrigération active et nécessite une surveillance attentive de la température. L'opération est particulièrement délicate dans le cas d'aldéhydes volatils, comme l'éthanal en solution dans l'éther. Etant donné la volatilité du mélange, il est prudent de ne pas opérer en vase clos, ce qui peut entraîner des pertes importantes même avec de bons réfrigérants. Enfin, chaque fois qu'on se trouve en présence de condensations lentes, ce qui est le cas de la condensation des aldéhydes cycliques ou hétérocycliques avec les aldéhydes aliphatiques à poids moléculaire élevé, la présence du solvant diminue encore la vitesse de réaction et la méthode devient impraticable ⁽¹⁾.

2^o *Méthode utilisant la réfrigération* : D. Ivanof ⁽²⁾, pour réaliser la condensation du furfurol et des aldéhydes aliphatiques, utilisa un agent de condensation très violent : la soude à 20 % et pour éviter toute élévation de température, il dilua le catalyseur non pas avec de l'eau, mais avec de la glace pilée qui, fondant à mesure que la réaction se développe, maintenait la température au voisinage de 0°. Cette méthode donne des rendements intéressants dans les seuls cas où la vitesse de réaction est considérable, c'est-à-dire pour la préparation des premiers termes. Au delà les rendements baissent rapidement. Ils sont déjà inférieurs à 25-30 % dans le cas du furfurol et de l'aldéhyde butylique et atteignent à peine 5 à 10 % dans le cas du furfurol et de l'œnanthol.

(1) Nous avons cherché à rendre cette méthode moins délicate en utilisant des solvants moins volatils que l'éther. Dans presque tous les cas l'emploi de l'oxyde de butyle nous a donné de bons résultats au point de vue du rendement. Les difficultés expérimentales dues à l'éther sont supprimées. L'emploi de l'oxyde de butyle est à recommander toutes les fois que le point d'ébullition du produit de condensation ou de crotonisation n'est pas voisin de celui de l'oxyde de butyle.

(2) D. Ivanof. *Bull. Soc. Chim.*, [4], t. 35, p. 1658

3° D'autres auteurs ont préconisé au contraire d'utiliser des solutions de soude ou de potasse diluées, aqueuses ou hydroalcooliques suivant la solubilité des aldéhydes à condenser. On limite la vitesse de la réaction qui tend à s'emballer, étant donné le contact moléculaire entre l'agent de condensation et l'aldéhyde en refroidissant très énergiquement ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾. La méthode a pu être employée pour la condensation des aldéhydes aliphaliques à poids moléculaire élevé ; mais, même dans ce cas particulier, il est difficile d'éviter la formation d'une quantité importante de produits supérieurs et dans le cas d'aldéhydes aromatiques, on obtient en majeure partie des composés du type de la benzoiné ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾.

En résumé, ces différentes méthodes peuvent donner de bons résultats dans certains cas, mais ne sont pas d'une utilisation générale. Ceci tient évidemment à ce que la condensation des aldéhydes pose dans chaque cas un problème particulier. Une méthode générale de préparation doit pouvoir s'adapter à chaque réaction de condensation suivant les caractères de cette dernière. Aussi avons-nous tout d'abord cherché à élaborer puis à mettre au point une méthode de préparation répondant à cette condition.

En voici le principe :

1° On utilise un agent de condensation dont l'activité est appropriée à la réaction à produire ; cette activité croissant par exemple à mesure qu'il s'agit de préparer des termes plus élevés dans une même série. Cette activité variable est obtenue en ajoutant des quantités convenables de soude à une solution concentrée de carbonate de potassium ;

2° On soustrait le produit à condenser et le produit de condensation à une action trop directe et trop prolongée du catalyseur en utilisant des solutions alcalines qui, tout en possédant l'activité nécessaire dans chaque cas parti-

(1) Perkin *Ber.*, 15, 2804, 1882.

(2) Hoppe, *Monatsch.*, 9-637, 1888.

(3) Raupenstrauch. *Monatsch.*, 8-112, 1887.

(4) Leibig et Wohler. *Lieb. Ann.*, 3-276, 1832.

(5) Zinke, *Lieb. Ann.*, 198-151, 1889.

culier, ont une concentration suffisante pour que le mélange des deux aldéhydes y soit insoluble;

3° On opère dans des conditions de température convenables. L'activité de la solution alcaline, la quantité de solution utilisée et la température initiale étant déterminées afin qu'il soit autant que possible, inutile de refroidir en cours de réaction ;

4° Le contact est obtenu par agitation provoquant l'émulsion des deux phases. L'appareil de réaction doit être d'un volume suffisant pour jouer le rôle d'un réfrigérant au cours de l'agitation.

MODE OPÉRATOIRE. — Ces quatre conditions sont réalisées en utilisant comme agent de condensation une solution de carbonate de potassium à 40 gr. de sel anhydre pour 100 gr. de solution dans laquelle on dissout une quantité variable de soude pure (la quantité de soude croissant dans une même série avec le poids moléculaire des aldéhydes à condenser). Cette quantité de soude est déterminée au cours d'essais successifs, en cherchant à ce que la température se maintienne dans les limites qui permettent d'éviter la formation de produits supérieurs dans le temps nécessaire pour obtenir au minimum 50 % du produit de condensation, lorsqu'on utilise une quantité de solution alcaline égale au tiers du poids d'aldéhydes à condenser.

Dans chaque essai on prendra donc la quantité voulue de solution de carbonate de potassium à 40 %. On y ajoutera une certaine quantité de soude. On notera la température maxima, la quantité de résine obtenue après rectification et le rendement en produit pur. Suivant que la réaction a été trop lente ou trop brutale, on augmentera ou on diminuera la concentration en soude et le temps de la condensation. Il est préférable d'augmenter le temps de condensation pour les premiers termes en limitant l'augmentation de température et de faire l'inverse pour les termes élevés. Dans la plupart des cas lorsque la concentration optima en soude est déterminée, une prolongation de plusieurs heures n'entraîne pas d'inconvénients. En général, les meil-

leurs résultats sont obtenus pour des temps de condensation de huit à douze heures. Cette indication permet de limiter le nombre des essais. Quatre ou cinq essais doivent suffire pour déterminer de bonnes conditions expérimentales.

Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de 1 à 2 volumes d'éther suivant la viscosité du produit formé. La solution est décantée, puis neutralisée en ajoutant de l'acide nitrique fumant goutte à goutte et en agitant jusqu'au virage au rouge d'un papier de tournesol humide.

Les nitrates alcalins précipitent. Pour enlever un léger excès d'acidité, il est préférable d'agiter quelque temps la solution décantée avec un peu de carbonate de potassium anhydre. On filtre et on rectifie. Tous les aldéhydes obtenus par condensation ou crotonisation sont des produits fragiles qui doivent être rectifiés dans un vide inférieur à 15 mm. (1).

Cette méthode, outre qu'elle permet d'obtenir dans la plupart des cas un rendement supérieur à 50 %, présente l'avantage d'une grande simplicité opératoire et ne nécessite pas une surveillance continue.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation d'un certain nombre d'aldéhydes éthyléniques appartenant à trois séries. Nous indiquons dans chaque cas le mode opératoire.

I. — α alcoyl, β alcoyl acroléines et aldols correspondants.

En opérant de façon à ce que la température reste inférieure à 30°, on obtient des aldols. Si la température s'élève au-dessus de 35 à 40°, on obtient des aldéhydes éthyléniques.

(1) Plusieurs auteurs, Ivanof en particulier, préconisent l'utilisation de l'acide acétique pour la neutralisation des solutions étherées provenant de l'extraction des aldols. En fait une certaine quantité d'acétates alcalins reste en solution dans le mélange étheraldéhyde, et ces acétates exercent à chaud une action condensatrice importante ; il y a formation de résines au cours de la rectification.

Les aldéhydes éthyléniques étant très instables en milieu alcalin, il est préférable, pour les préparer, de chercher à obtenir d'abord les aldols purs et de déshydrater ceux-ci catalytiquement par chauffage avec 10 % de phosphate d'aluminium ou mieux avec 1 à 2 % d'iode agissant comme catalyseur.

Comme on l'a signalé, l'aldolisation est réversible surtout dans le cas des premiers termes, d'où l'intérêt de recueillir soigneusement tout le distillat pour éviter les pertes d'aldéhydes volatils provenant de la dépolymérisation des aldols.

Exemples :

1^o *Préparation du butanal₁ ol₃ et de l'aldéhyde crotonique* : en agitant 18 à 24 heures, l'éthanal refroidi à 15°, avec un tiers en poids de solution de carbonate de potassium à 40 % sans addition de soude et en opérant en vase clos, on obtient 90 à 95 % d'aldol. 100 gr. de ce dernier extraits à l'éther et neutralisés dans les conditions indiquées, donnent par chauffage vers 100°, en présence de 2 % d'iode, 35 à 45 gr. d'aldéhyde crotonique et 45 à 55 gr. d'éthanal provenant de la dépolymérisation de l'aldol. Le rendement en aldéhyde crotonique par rapport à la quantité d'éthanal réellement transformé (non récupéré) dépasse donc 90 % du rendement théorique. Il est important de recueillir soigneusement les produits de dépolymérisation grâce à un réfrigérant à serpentin maintenu à — 10°, — 15°. La quantité de résine formée est inférieure à 5 %.

2^o *Préparation de l'α méthyl β éthyl acroléine et du méthyl 2 pentane al₁ ol₃* : 100 gr. de propanal refroidi vers 0° sont additionnés de 35 gr. d'une solution de carbonate de potassium à 40 %. Après dix heures d'agitation en vase clos, on obtient par chauffage du produit brut de condensation (extrait et neutralisé et après rectification de l'éther) avec 2 % d'iode, 30 à 35 gr. d'aldéhyde propylique non transformé ou provenant d'une dépolymérisation et 50 à 55 gr. d'α méthyl β éthyl acroléine (E 745 = 137°, E 15 = 45°. La

quantité de produits supérieurs formés est toujours inférieure à 10 %. La température de condensation reste inférieure à 35°. Pour obtenir l'aldol correspondant, on rectifie dans le vide le produit de condensation obtenu. Il passe d'abord du propanal, puis une certaine quantité d'aldéhyde éthylénique et enfin l'aldol.

3° *Préparation de l' α éthyl β propyl acroléine et de l'éthyl 2-hexane $al_1 ol_3$* : 100 grammes de butanal refroidis à 10° sont agités en vase clos avec 35 gr. de carbonate de potassium à 40 %, additionnés de 15 gr. de soude pure. Après 10 heures d'agitation, on a par chauffage du produit de condensation extrait et neutralisé avec 2 % d'iode, 15 à 20 gr. de butanal, 60 à 65 gr. d'aldéhyde éthylénique et 8 à 12 % de produits supérieurs.

En opérant par simple contact, sans agitation, avec 5 % de soude seulement, on obtient au bout de 15 jours, en rectifiant dans le vide le produit de condensation extrait et neutralisé, 10 à 15 gr. de butanal, 10 à 15 gr. d' α éthyl β propyl acroléine (E 14-15 = 69-70°) et 60 gr. d'éthyl 2 hexane $al_1 ol_3$ (E 18 = 117°). La déshydratation de ce dernier par chauffage avec 2 % d'iode donne presque quantitativement l'aldéhyde éthylénique correspondant.

4° *Préparation des α alcoyl β méthyl acroléines* : on les obtient aisément par condensation des différents aldéhydes aliphatiques avec l'éthanal. Par exemple, 50 gr. de propanal et 50 gr. d'éthanal refroidis à — 10° et agités en vase clos 8 heures avec 35 gr. de carbonate de potassium et 1 % de soude donnent environ 50 gr. d' α méthyl β méthyl acroléine.

5° *Préparation de l' α éthyl β éthyl acroléine* : 50 grammes de propanal et 50 grammes de butanal refroidis à -10° et agités 10 heures avec 35 grammes de solution de carbonate de potassium à 40 %, additionnée de 2 % de soude donnent après 10 heures d'agitation 45 à 50 grammes d' α éthyl β éthyl acroléine.

Il faut remarquer que tous les α alcoyl β alcoyl acroléines rectifiés dans un vide inférieur à 10 mm. de Hg sont incolores. Rectifiés sous la pression atmosphérique ils passent fortement colorés en jaune et une partie se polymérise.

6° *Préparation du produit de condensation de l'aldol* : De l'aldol pur, conservé très longtemps, laisse peu à peu déposer des cristaux blancs. Cette transformation est accélérée à froid en milieu alcalin. Elle se produit également lorsqu'on chauffe doucement de l'aldol au bain marie, à 60-70°. L'éthanal provenant de la dépolymérisation est éliminé et il reste dans le ballon une masse sirupeuse, dans laquelle on voit bientôt cristalliser le paralдол.

Wurtz a montré que ce produit cristallisé était un dimère de l'aldol et, par suite, un tétramère de l'éthanal et lui a donné le nom de paralдол. La structure de ce composé n'ayant pas été déterminée à notre connaissance, nous avons essayé d'en donner une méthode de préparation qui permette de l'obtenir facilement avec un rendement élevé.

L'étude de la condensation des aldéhydes en solution dans un solvant moins volatil que l'éther nous a montré qu'il était avantageux d'opérer de la façon suivante :

100 gr. d'éthanal sont mélangés à 100 gr. d'oxyde de butyle. On refroidit à -15° , puis on ajoute 50 gr. de solution de carbonate de potassium à 40 %. On agite; la température s'élève. Après dix heures d'agitation, il s'est formé l'aldol qu'on peut séparer de l'oxyde de butyle par rectification dans le vide. Cette méthode moins simple que la précédente au point de vue expérimental a donné l'aldol avec un rendement de 65 à 70 %.

Pour la préparation du paralдол, on laisse l'aldol en solution dans l'oxyde de butyle et l'on abandonne à la glacière pendant trois semaines. Au bout de ce temps, on décante, on neutralise, on sèche et on rectifie dans le vide. Il passe de l'oxyde de butyle puis un peu d'aldol. La température monte alors rapidement au-dessus de 100° , sous une pression de 10 mm. de mercure. Il est préférable d'arrêter la rectification avant que la température ne s'élève. Il reste

alors dans le ballon une masse épaisse, très visqueuse, ayant une teinte vert glauque et poissant au toucher comme un sirop de sucre très concentré. Abandonnée à l'air, cette masse cristallise ; on essore ; on laisse recristalliser le liquide essoré. Les cristaux sont purifiés par cristallisations successives en utilisant la différence de solubilité à chaud et à froid dans le mélange à 50 % de chloroforme et d'éther de pétrole ($F = 88-89$). Ils ont une saveur amère.

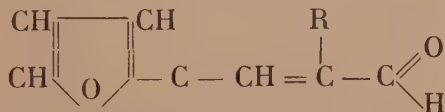
En récupérant convenablement les eaux-mères, on obtient en moyenne un rendement de 35 à 40 % en cristaux purifiés. Dans certaines préparations nous avons obtenu un rendement supérieur à 50 %.

Le paralдол obtenu a été identifié par combustion, cryoscopie et dosage des fonctions réductrices (voir chap. III).

II. — α alcoyl, β furyl acroléines.

Le but essentiel de notre travail étant l'étude des propriétés optiques d'aldéhydes complexes obtenues par crotonisation, nous avons particulièrement cherché à mettre au point la méthode générale de préparation exposée ci-dessus, afin d'obtenir avec de bons rendements les α alcoyl, β furyl acroléines et surtout certains termes de la série qui n'ont pas été encore préparés et pour lesquels la matière première (pentanal, hexanal, octanal) doit être obtenue synthétiquement.

La méthode s'est révélée supérieure au point de vue des rendements obtenus, à celles proposées par différents auteurs. Elle nous a permis de préparer sans difficultés 7 termes de la série de formule générale :



pour lesquels $R = \text{H}, \text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^3\text{H}_7, \text{C}^4\text{H}_9, \text{C}^5\text{H}_{11}, \text{C}^6\text{H}_{13}$

Il est à noter que dans ce cas, la deshydratation a lieu spontanément. En effet, la rectification du produit de con-

densation extrait à l'éther et bien séché ne donne pratiquement pas d'eau.

1° *Préparation de la β furyl acroléine* : Ce terme, au point de vue de sa préparation comme d'ailleurs de ses propriétés, doit être considéré à part. En effet la condensation du furfurool et de l'éthanal est très exothermique et la vitesse de réaction croît très rapidement en fonction de la température. Il est, par suite, difficile d'éviter que la réaction ne s'emballe même en refroidissant très énergiquement. L'élévation de la température entraîne alors la formation d'une quantité importante de résines noirâtres et visqueuses. On arrive néanmoins à réduire la vitesse de la réaction en employant un grand excès de furfurool (4 pour 1 en poids). On refroidit préalablement le mélange à -15° -20° et on y ajoute un tiers en poids de solution de CO^3K^2 à 40 % additionnée de 1 à 2 % de soude. On agite de 6 à 8 heures.

Le rendement est voisin de 50 %. On le calcule de la façon suivante : la quantité de furfurool utilisé étant toujours supérieure à la quantité nécessaire, étant donné l'excès utilisé pour diluer le milieu réactionnel, si l'on a employé 1 molécule d'éthanal le rendement sera de 50 %, si l'on obtient 1/2 molécule de produit de crotonisation. La méthode peut donc être utilisée dans ce cas concurremment à celle d'Ivanoff. Cette dernière nous a donné, en effet, un rendement moyen de 50 à 55 %.

2° *Préparation de l' α méthyl, β furyl acroléine* : On mélange 60 gr. de propanal et 100 gr. de furfurool refroidis à 0° , on ajoute 40 à 50 gr. de solution de CO^3K^2 à 40 % additionnée de 5 % de soude. On agite 5 heures en vase clos. La température reste inférieure à 65° . On obtient après neutralisation et rectification : 100 à 115 gr. d' α méthyl β furyl acroléine, soit 70 à 80 % du rendement théorique.

3° *Préparation de l' α éthyl β furyl acroléine* : On mélange 70 gr. de butanal et 100 gr. de furfurool sans refroidir. On ajoute 60 gr. de solution CO^3K^2 à 40 % additionnée de 8 à 10 % de soude pure. On agite 8 heures. On obtient 120 à

130 gr. d' α éthyl, β furyl acroléine, soit 80 à 85 % du rendement théorique.

4^o *Préparation des termes supérieurs* : Pour la préparation des termes supérieurs, on utilise le même mode opératoire. Seule varie la concentration en soude de la solution alcaline. Les deux aldéhydes à condenser sont mélangés en quantités équimoléculaires. On ne refroidit pas le mélange. On ajoute 1/3 en poids de solution alcaline et l'on agite de 8 à 12 heures. Les concentrations de la solution alcaline en soude sont pour les différents termes :

α propyl, β furyl acroléine.....	10 %
α butyl — —	12 %
α pentyl — —	15 %
α hexyl — —	18 %

Sauf dans le cas de l'œnanthol que l'on obtient facilement à partir de l'huile de ricin, les aldéhydes aliphatiques nécessaires à la préparation des α alcoyl β furyl acroléines supérieures doivent être obtenues synthétiquement. Nous indiquerons les méthodes de synthèse que nous avons utilisées.

A. PRÉPARATION DU PENTANAL : on prépare d'abord synthétiquement le pentanol₁ et l'on passe ensuite de l'alcool à l'aldéhyde. On part du butanol₁ (produit commercial) que l'on transforme d'abord en bromure de butyle par l'action de l'acide bromhydrique concentré obtenu par passage d'un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de brome (1) à froid (2).

A partir du bromure de butyle on prépare le bromure de butyle-magnésium par la méthode de Grignard, suivant le mode opératoire bien connu. On fait ensuite réagir ce dernier sur le trioxyméthylène et on hydrolyse le complexe formé (3).

(1) Synthèses organiques.

(2) Fournier Bl. (3), 35-623.

(3) Kraft, Ber., 15, 1717.

Pour une molécule de bromure de butyle, nous avons obtenu 0,65 molécule de pentanol₁.

Le passage à l'aldéhyde peut se faire par deshydrogénation catalytique ou par oxydation chimique de l'alcool. La deshydrogénation sur le cuivre réduit nous a donné des rendements médiocres à la pression ordinaire, au cours de plusieurs essais effectués entre 250 et 400°; aussi nous avons procédé par oxydation chimique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, en éliminant par rectification l'aldéhyde aussitôt après sa formation afin d'éviter sa transformation en acide.

B. PRÉPARATION DE L'HEXANAL : Nous avons obtenu cet aldéhyde par deux méthodes :

1° Méthode de Blaise à partir de l'acide heptanoïque obtenu par oxydation de l'heptanal par l'acide nitrique dilué (3). [Préparation de l'acide α bromo- γ heptanoïque et dégradation par la chaleur.] (1) On a obtenu l'hexanal passant à 128° sous la pression normale avec un rendement de 27 % par rapport à l'heptanal initial.

2° Mode opératoire : On part de l'alcool butylique que l'on transforme en bromure de butyle puis en bromure de butyle-magnésium, comme il a été indiqué précédemment. On fait alors agir l'oxyde d'éthylène sur le bromure de butyle-magnésium (2). Le rendement en hexanol a été de 55 à 60 %. On passe de l'hexanol à l'hexanal par la méthode indiquée précédemment pour le pentanol.

C. PRÉPARATION DE L'OCTANAL : on part de l'œnanthol que l'on hydrogène par la limaille de fer et l'acide acétique en milieu hydro-alcoolique. Après 8 ou 10 heures de chauffage, on obtient avec un rendement de 70 à 80 % l'heptanol (3). A partir de ce dernier, on prépare le bromure d'heptyle normal ($E_{17\text{ m. m.}} = 73-74$), suivant le mode opé-

(1) Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 (3), t. 31, p. 483

(2) Synthèses organiques.

(3) Synthèses organiques.

ratoire indiqué pour la préparation du bromure de butyle. On passe ensuite au bromure d'heptyle-magnésium par la méthode de Grignard. Deux méthodes nous ont alors permis de passer à l'octanal.

1° Par réaction du bromure d'heptyle-magnésium sur le trioxyméthylène et hydrolyse du complexe formé, on obtient l'octanol₁. L'oxydation de ce dernier par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique suivant le mode opératoire indiqué pour le pentanol, fournit l'octanal avec un rendement de 20 % par rapport à l'œnanthol ;

2° Par réaction du bromure d'heptyle-magnésium sur l'orthoformiate d'éthyle, d'après la méthode indiquée par Bodroux (1). Nous avons obtenu l'octanal pur passant à 78° sous 23 mm. avec un rendement de 10 % par rapport à l'œnanthol.

Préparation de l'α éthylène β furyl acroléine : Nous avons pu préparer le produit de crotonisation de l'aldéhyde crotonique et du furfurol en opérant suivant la méthode générale que nous avons exposée. La violence de la réaction ne permet pas d'éviter, même à froid, une formation abondante de résines et le rendement n'est que de 3 à 5 %. On obtient un rendement un peu supérieur en utilisant comme agent de condensation la soude à 20 % en présence de glace. Le produit obtenu, facile à purifier par rectification dans le vide, est un liquide clair, légèrement coloré en jaune, très instable et qui brunit à l'air en moins d'une heure.

III. — Préparation des α alcoyl β phénylacroléines.

La préparation est réalisée de façon identique à celle des α alcoyl β furyl acroléines. Il est à signaler néanmoins et d'une façon générale que : 1° les condensations nécessitent dans cette série des solutions alcalines plus concentrées en soude que les solutions utilisées pour la préparation des termes de la série furylique à même chaîne latérale. 2° les

(1) Bodroux, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 (1), p. 587.

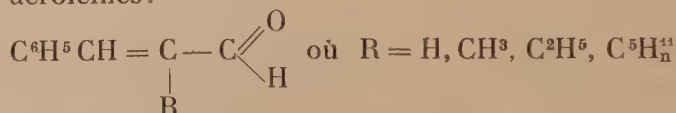
rendements sont toujours inférieurs à ceux obtenus dans la série furylique par suite de la formation des sous-produits en quantité importante parmi lesquels on peut mettre en évidence :

— les produits de condensation et de crotonisation de l'aldéhyde aliphatique avec elle-même (dans le cas de la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'éthanal, on identifie aisément l'aldéhyde crotonique).

— une fraction moins volatile à réaction aldéhydique donnant une semi-carbazone, qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond à 224, 225° (1).

Enfin, il reste dans le ballon une quantité appréciable de benzoïne.

Nous avons préparé par cette méthode les α alcoyl β phényl acroléines :



1° *Préparation de l'aldéhyde cinnamique* : On mélange en quantités équimoléculaires l'éthanal et le benzylal que l'on refroidit à -10° . On ajoute 1/3 en poids de solution de CO^3K^2 à 40 % additionnée de 5 % de soude. On agite 5 heures. On obtient 50 à 55 % d'aldéhyde cinnamique.

2° *Préparation de l' α méthyl β phényl acroléine* : On ne refroidit pas le mélange équimoléculaire d'aldéhydes et l'on agite 6 à 8 heures avec la même proportion de solution de CO^3K^2 contenant 8 % de soude. Rendement : 45 à 50 %.

3° *Préparation de l' α éthyl β furyl acroléine* : Même mode opératoire. Concentration de la solution alcaline en soude 10 à 12 % ; temps de condensation : 8 à 10 heures. Rendement : 35 à 40 %.

4° *Préparation de l' α pentyl β phényl acroléine* : Concentration de la solution en soude : 20 à 25 % ; temps de condensation : 24 heures. Rendement : 15 %.

(1) Il peut se former secondairement de l'aldéhyde salicylique ; semi-carb. F = 225°. (Erlenmeyer jr B. 36, 2.342 Ann.).

CHAPITRE II

Etude chimique, caractères physiques et constantes des composés préparés.

Pour identifier les composés préparés, on a effectué les opérations suivantes :

- 1° Cryoscopie dans l'acide acétique pur ;
- 2° Dosage des doubles liaisons par le brome en solution acétique ;
- 3° Dosage de la fonction réductrice ;
- 4° Préparation des dérivés cristallisés, oximes, semi-carbazones, phényl hydrazones et dosage de l'azote dans ces composés par la méthode de Dumas ;
- 5° Détermination des constantes. Points de fusion, d'ébullition, densités par rapport à l'eau à t° C. (D_4^t) Indices de réfraction pour la raie D à t° C. (n_D^t), tension superficielle à t° C. (γ_t), calcul des réfractions moléculaires et des parachors.

Les dispersions, les réfractions moléculaires et les parachors seront donnés dans les chapitres qui se rapportent à l'étude de ces propriétés. Nous indiquerons ici seulement les caractères physiques, les résultats des dosages, la préparation et les P. F. des dérivés cristallisés.

I. — Généralités sur les dosages effectués.

- 1° Le dosage des doubles liaisons est effectué à l'aide d'un excès de solution de brome N/10 ajouté à l'aldéhyde en

solution N/10 dans l'acide acétique. L'excès de Br est titré en retour. On ajoute pour cela un excès de solution de KI. L'iode déplacé par le brome est titré par l'hyposulfite de sodium N/10 en présence d'un peu d'empois d'amidon ;

2° Le dosage de la fonction réductrice est réalisé suivant le mode opératoire suivant :

L'aldéhyde est dissous dans l'alcool méthylique pur. On ajoute un excès de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10. La quantité d'alcool méthylique doit être telle que l'aldéhyde reste en solution sans que le chlorhydrate d'hydroxylamine précipite. L'acide chlorhydrique libéré dans la formation de l'oxime est titré par la soude N/10 en présence d'un indicateur neutre pour les solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine (hélianthine, bleu de bromophénol).

Pour les 3 ou 4 premiers termes des séries étudiées, on opère à froid. Pour les termes supérieurs, la formation de l'oxime étant plus lente on neutralise, puis on porte au bain-marie à 60° pendant 1/4 d'heure. On laisse refroidir (l'indicateur ne vire pas pour le même pH. à chaud et à froid) et on recommence jusqu'à ce que le chauffage ne provoque plus le virage de l'indicateur.

En général, l'oxime précipite. On la purifie par cristallisation et l'on vérifie que son P. F. est bien conforme à celui de l'oxime de l'aldéhyde étudiée.

3° Les cryoscopies ont été réalisées suivant le mode opératoire que voici :

On pèse au 1/10 de milligramme dans un tube cryoscopique bien séché une quantité de substance suffisante pour obtenir un abaissement de 0°,3 à 0°,4 pour 15 à 20 gr. d'acide acétique (quantité nécessaire pour recouvrir entièrement le réservoir d'un thermomètre de Beekman). On agite en refroidissant dans la glace jusqu'à solidification. On observe souvent au cours de la première opération une surfusion prononcée. On fait fondre en tenant le tube dans la main et l'on commence à refroidir seulement lorsqu'il ne reste plus que quelques légers cristaux. Ceux-ci amorce-

ront la cristallisation. On recommence plusieurs fois en laissant le moins possible de glace et on prend comme point de congélation, parmi les différentes lectures, le point le plus élevé.

Après cette première série de lectures on ajoute une certaine quantité de solvant pour diminuer l'abaissement cryoscopique et l'on opère de même pour une seconde détermination. Une troisième opération en milieu encore plus dilué afin d'obtenir 0,2° à 0,3° d'abaissement donne en général les lectures les plus précises.

II. — Etude des α alcoyl β furyl acroléines.

CARACTÈRES PHYSIQUES.

Le premier terme ($R = H$) est un solide blanc. Les homologues jusqu'en C^{13} sont des liquides légèrement colorés en jaune ambré lorsqu'ils ont été rectifiés lentement sous un vide inférieur à 12 mm. La différence d'état physique entre le premier terme et ses homologues semble due à la forme de la chaîne. En effet, tous les composés à chaîne latérale linéaire que l'on peut obtenir par condensation du furyl acroléine et de l'éthanal (furfurylidène propénal et furfurylidène pentadiénal) sont des solides ⁽¹⁾.

Tous possèdent des odeurs pénétrantes rappelant celle de l'aldéhyde cinnamique.

Ils sont doués de propriétés optiques particulièrement accentuées. Dans les ballons ou les flacons, ils présentent, lorsqu'ils sont à l'état pur et clair, des irisations analogues à celles présentées par CS_2 . La lecture des indices de réfraction est, pour les trois premiers termes, impossible au réfractomètre d'Abbe. La ligne de séparation des plages lumineuses est occupée par une bande verte que l'achromatisme de l'appareil ne parvient pas à faire disparaître.

(1) Vorlaender, Fischer, Kunze, *D. Ch. G.*, t. 58, p. 284, 1925 et *Bull. Soc. Chim.*, 38 (II), 1925, p. 1335.

Ils ont tous, comme le furfurol, la propriété particulière de brunir rapidement et intensément à l'air et à la lumière. Cette tendance s'atténue quand on s'élève dans la série. L' α méthyl β furyl acroléine ne peut être conservé clair plus de quelques heures même dans un flacon noir à bouchon rodé. L' α pentyl β furyl acroléine, au contraire, placé dans les mêmes conditions, n'atteint la même intensité de coloration qu'au bout de plusieurs jours.

Ce caractère rend particulièrement pénible toute étude optique de ces composés. Il est absolument indispensable de les rectifier très soigneusement avant chaque mesure, la moindre coloration entraînant une absorption totale dans le violet, même sous une très faible épaisseur.

Etant donné l'absorption sélective de ces composés même parfaitement clairs, pour la lumière violette, on pouvait penser que celle-ci jouait un rôle prépondérant dans leur tendance à la coloration. En réalité, ce phénomène est dû à une oxydation par l'oxygène de l'air, et des traces d'oxygène suffisent à le provoquer.

En effet :

1° Tous ces composés introduits dans le tube destiné à l'étude de l'effet Raman scellé après y avoir fait un vide de 2 à 5 mm., se colorent encore au bout de quelques jours, mais restent néanmoins transparents. En faisant passer le produit par rectifications successives, du ballon dans le cylindre argenté, l'oxygène résiduel est absorbé par l'oxydation progressive, et après trois rectifications on obtient des produits parfaitement transparents, à peine colorés en jaune ambré, et qui, exposés 24 à 30 heures à la lumière de la lampe à mercure, ne prennent aucune coloration. L' α propyl β furyl acroléine, conservé plus d'un mois dans le tube ayant servi à la détermination de son spectre Raman, n'avait pas pris au bout de ce temps la moindre coloration ;

2° Des échantillons de furyl acroléine, purifiés et incolores, ont été mis en tube scellés (sans vide), l'un à l'état pur, les autres additionnés de petites quantités d'anti-oxy-

gènes. Après deux jours, l'échantillon pur devenu brun foncé, était complètement opaque à l'état fondu, alors qu'un autre échantillon additionné de quelques millièmes d'hydroquinone n'avait pris au bout du même temps qu'une faible coloration jaunâtre, et, au bout de trois semaines, gardait encore une certaine transparence.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CRISTALLISÉS.

La préparation des dérivés cristallisés est souvent délicate par suite de la fragilité des aldéhydes et des difficultés de purification et de cristallisation.

1° *Oximes* : La préparation des oximes en série furylique suivant la méthode habituelle qui consiste à agiter l'aldéhyde avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na}$ ou de CO^3K^2 donnent des produits fortement colorés en brun et qu'il est difficile d'obtenir blancs, même après un grand nombre de cristallisations.

Pour les quatre premiers termes, on opère de la façon suivante : l'aldéhyde est dissous dans l'alcool méthylique. On y ajoute une solution concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce dernier, en général, précipite partiellement. On ajoute de l'eau jusqu'à dissolution totale du chlorhydrate d'hydroxylamine, puis, si l'aldéhyde précipite, un peu d'alcool et ainsi de suite jusqu'à obtenir une liqueur homogène. On verse alors goutte à goutte à l'aide d'une burette de la soude N. On agite simultanément. On arrête l'addition de soude au virage d'un papier imbibé de phtaléine. L'oxime précipite. On essore. On concentre les eaux mères en évaporant l'alcool méthylique dans le vide de la trompe à eau.

Pour les termes supérieurs, l'oxime généralement ne cristallise pas, elle se rassemble en une nappe huileuse. On chauffe à l'ébullition pendant 4 heures. On évapore l'alcool méthylique dans le vide de la trompe à eau et on abandonne à l'air. La cristallisation souvent (oxime de l' α pentyl β furyl acroléine) ne commence qu'au bout de 8 ou 15 jours.

Après ensemencement, la cristallisation s'effectue généralement en moins de 24 heures. La purification des oximes dans la série furylique est également délicate. Elles sont très solubles, en effet, dans la plupart des solvants. Le meilleur solvant est l'alcool méthylique à 50 %. On utilise la différence de solubilité de l'aldéhyde à froid et à chaud. Lors du refroidissement de la solution, même en agitant violemment, l'oxime a tendance à se rassembler en gouttelettes, surtout lors des premières cristallisations. On amorce dès que le trouble apparaît.

Les oximes sont incolores ; à l'air elles brunissent rapidement.

2° *Semi-carbazones* : Elles se forment très facilement même dans le cas de termes élevés. On opère comme dans le cas des oximes. Les difficultés sont moindres, car le chlorhydrate de semi-carbazide est plus soluble que le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, et, surtout, les semi-carbazones sont peu solubles dans l'alcool aqueux et cristallisent facilement. Elles sont toutes incolores.

3° *Phényl hydrazones* : La formation de phényl hydrazones est spontanée à froid en milieu acétique pour les quatre premiers termes.

Pour les termes supérieurs, la préparation en milieu acétique après 3 heures d'ébullition à reflux donne une résine noire où des cristaux apparaissent après un ou deux jours. Il est très difficile d'en extraire la phényl hydrazone pure.

Il est de beaucoup préférable d'opérer comme suit :

L'aldéhyde est mise en solution dans 5 fois son volume d'alcool. On ajoute la phényl hydrazine en léger excès. On chauffe quelques instants à l'ébullition et on laisse reposer deux jours. Après ce temps, on ajoute de l'eau goutte à goutte à l'aide d'un tube effilé fin jusqu'à obtenir un léger trouble. On rajoute alors une ou deux gouttes d'alcool, pour avoir une liqueur limpide. Au bout d'un temps variable, la phénylhydrazone cristallise en longues aiguilles jaunes. On

décante et l'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique à 75 %.

Les phényl hydrazones possèdent toutes une belle coloration jaune. Les dérivés des termes supérieurs même conservés en flacons rodés, brunissent au bout de quelques mois.

CRYOSCOPIES ET DOSAGES DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.

Le dosage des doubles liaisons par le brome en solution acétique et à froid, montre que la double liaison de la chaîne ainsi que celles du noyau fixent le brome simultanément dans ces conditions ; mais les vitesses de réaction ne sont pas égales. Des dosages effectués après des temps croissants montrent que l'indice de brome ne devient satisfaisant que si on prolonge le contact du réactif plus de deux heures pour les premiers termes et davantage encore pour les termes supérieurs.

1° β furyl acroléine.

a) cryoscopies — M théor. = 122 ; M_1 = 117 ; M_2 = 124 ; M_3 = 119

b) Dosage des doubles liaisons par le brome :

P subst. : 0,215 grammes ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,282 ; Br fixé expl. : 0,840 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,98.

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,105 ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 8,6 ; trouvés : 8,5 ; nombre de groupements CHO par molécule : 0,98.

2° α méthyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies. M théor. = 136 ; M_1 = 142 ; M_2 = 137 ;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,283 gr. ; Br théor. fixé par une double liai-

son : 0,332 ; Br fixé exempl. : 0,988 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,97 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,129 gr. ; Vcc. NaOH théor. : 9,4 ; trouvés : 9,25 ; nombre de groupements COH par molécule : 0,984 ;

d) Dosage de l'azote dans la phényl-hydrazone par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,3150 gr. ; Vcc. N recueillis : 33,6 cm³ (t = 13° ; P = 742 mm.) ; N % expl. : 12,48 ; N % théor. : 12,38.

3° α éthyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies — M théor. = 150 ; M₁ = 163 ; M₂ = 160 ; M₃ = 156 ;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,324 gr. ; Br fixé théor. par une double liaison : 0,345 ; Br fixé expl. : 1,025 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,96 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,125 gr. ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 8,3 ; trouvés : 8,2 ; nombre de groupements CHO par molécule : 0,987 ;

d) Dosage de l'azote dans la semi-carbazone par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,1797 gr. ; Vcc. N recueillis : 31,4 (t = 13° ; P = 744 mm.) ; N % expl. : 20,40 ; N % théor. : 20,28.

4° α propyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies — M théor. = 164 ; M₁ = 154 ; M₂ = 160 ; M₃ = 157 ;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,328 gr. ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,320 ; Br fixé expl. : 0,945.

Nombre de doubles liaisons par molécule : 2,95 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,147 gr. ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 8,9 cm³ ; trouvés : 8,7 cm³ ; nombre de groupements COH par molécule : 0,97 ;

d) Dosage de l'azote dans l'oxime par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,4812 gr. ; Vcc. N recueillis : 32,3 (t = 17° ; P = 748 mm.) ; N % expl. 7,77 ; N % théor. : 7,73.

5° α butyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies — M théor. = 178 ; M₁ = 172 ; M₂ = 175 ; M₃ = 174 ;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,254 gr. ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,228 ; Br fixé expl. : 0,661 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,89 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,351 gr. ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 12,6 ; trouvés : 12,3 ; nombre de groupements CHO par molécule : 0,97 ;

d) Dosage de l'azote dans la phényl-hydrazone par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,3426 gr. ; Vcc. N recueillis : 30,32 (t = 16° ; P = 756 mm.) ; N % expl. 10,48 N % théor. : 10,44.

6° α pentyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies — M théor. = 192 ; M₁ = 194 ; M₂ = 187 ;

b) Dosage des doubles liaisons pour le brome.

P. subst. : 0,274 gr. ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,228 ; Br fixé expl. : 0,665 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,91 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,158 gr. ; Vcc. NaOH théor. : 8,2 ; trouvés : 7,95 ; nombre de groupements CHO par molécule : 0,969 ;

d) Dosage de l'azote dans l'oxime par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,4848 gr. ; Vcc. N recueillis : 28,2 ($t = 13^{\circ}$; $P = 742$ mm.) ; N % expl. : 6,77 ; N % théor. : 6,76.

7° α hexyl, β furyl acroléine.

a) Cryoscopies — M théor. = 206 ; $M_1 = 192$; $M_2 = 198$; $M_3 = 197$;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,225 gr. ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,174 ; Br fixé expl. : 0,495 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 2,84 ;

c) Dosage de la fonction réductrice par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

P. subst. : 0,172 ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 8,3 ; trouvés : 7,9 ; nombre de groupements COH par molécule : 0,95 ;

d) Dosage de l'azote dans la semi-carbazone par la méthode de Dumas.

P. subst. : 0,2401 gr. ; Vcc. N recueillis 33,5 cm³ ($t = 16^{\circ}$; $P = 752$ mm.) ; N % expl. : 16,25 ; N % théor. : 15,96.

Préparation et étude de quelques acides et éthers-sels dérivés des aldéhydes.

La transformation de la fonction aldéhydique en fonction acide sans altération des doubles liaisons, a été réalisée suivant la méthode générale qui consiste à utiliser l'oxyde d'argent comme agent d'oxydation douce. Nous avons choisi le mode opératoire indiqué par M. Delepine, et suivant lequel on précipite par un alcali l'oxyde d'argent d'une solution de NO^3Ag au sein même du milieu réactionnel.

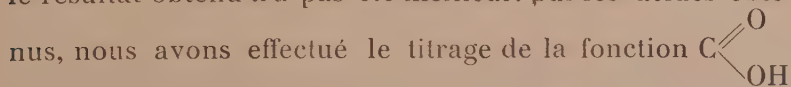
Etant donné la sensibilité à la potasse et à la soude des aldéhydes soumises à l'oxydation, nous avons préféré utiliser une solution de baryte saturée.

L'aldéhyde est dissous dans l'alcool. On ajoute une solution de nitrate calculée d'après les données de M. Delepine, l'excès de nitrate étant de 5 à 10 %. On ajoute de

l'alcool pour avoir un milieu homogène, puis on ajoute un volume calculé en excès de solution de baryte. L'addition est faite par fraction de 10 cm³, toutes les dix minutes et en agitant énergiquement. On laisse reposer une nuit, on décante, on filtre, on lave le précipité d'Ag, on mélange les filtrats, et l'on y précipite la Baryte en excès à l'aide d'un courant de CO². La solution est ensuite concentrée au bain-marie et dans le vide jusqu'à réduction au 1/10^e du volume initial. Les produits neutres et l'aldéhyde non-oxydé sont entraînés par la vapeur d'eau. La solution concentrée est décomposée par un acide minéral (HCl à 50 %). On filtre l'acide qui précipite et on le sépare du chlorure de baryum précipité simultanément, par dissolution dans l'éther et filtration. L'acide cristallise par évaporation de la solution éthérée. On le purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique aqueux. Les acides purs sont blancs.

Nous avons préparé, suivant cette méthode, l'acide α méthyl β furyl acrylique avec un rendement de 35 %, l'acide α éthyl β furyl acrylique avec un rendement de 25 %.

L'acide α pentyl β furyl acrylique, au contraire, n'a pu être obtenu. Dans un premier essai, nous avons remarqué qu'il se formait au cours de l'agitation une sorte de résine adhérent au verre et englobant le précipité d'oxyde d'argent. Nous avons attribué à ce fait le rendement nul obtenu dans la préparation. Au cours d'un deuxième essai nous avons évité la précipitation de résine, en ajoutant un mélange d'alcool et d'éther pour maintenir l'aldéhyde en solution à mesure que l'on ajoute la solution de baryte. Mais le résultat obtenu n'a pas été meilleur. Sur les acides obtenus, nous avons effectué le titrage de la fonction



en milieu hydro-alcoolique par la soude N/10; ce qui donne une vérification très précise du poids moléculaire. On a ensuite évaporé à sec la solution de sel de sodium dans le vide sulfurique, et sur ce sel, on a effectué le dosage pondéral du Na en brûlant la partie organique par l'acide sulfurique concentré, l'opération étant réalisée en chauffant au creuset de platine.

On a trouvé :

1^o Acide α méthyl β furyl acrylique.

a) Dosage volumétrique de la fonction acide :

M. théor. : 152 ; P. subst. : 0,120 gr. ; Vcc. NaOH N/10^o théor. : 7,89 ; trouvés : 7,9 ; M expl. : 151,8.

b) Dosage du Na dans le sel de sodium :

Poids de sel de sodium : 0,1025 gr.

SO⁴Na² théorique : 0,0410 gr.

SO⁴Na² trouvé : 0,0397 gr.

2^o Acide α éthyl β furyl acrylique :

a) Dosage volumétrique de la fonction acide :

M. théor. : 166 ; P. subst. : 0,162 gr. ; Vcc NaOH N/10^o ; théor. : 9,75 ; trouvés : 9,8 ; M. expl. : 165,3.

b) Dosage du sodium dans le sel de sodium.

Poids de sel de sodium : 0,1436 gr.

SO⁴Na² théorique : 0,0576 gr.

SO⁴Na² trouvé : 0,0571 gr.

PRÉPARATION DES ÉTHERS MÉTHYLIQUES.

Ces derniers ont été préparés en dissolvant l'acide dans trois fois son poids d'alcool méthylique. On ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à reflux pendant 5 heures. On évapore alors 75 à 80 % de l'alcool méthylique dans le vide et l'on verse le restant dans l'eau. L'éther-sel insoluble se rassemble au fond. On décante. On dissout dans deux volumes d'éther. On sèche sur SO⁴Na², puis on rectifie dans un vide inférieur à 20 mm.

Ces éthers sont des liquides incolores, d'odeurs agréables, très réfringents et dispersifs. Ils brunissent à l'air au bout de quelques jours. Ceci semble prouver que la coloration prise à l'air par tous les composés de cette série (coloration due comme nous l'avons montré, à une oxydation par l'oxygène de l'air pour les aldéhydes, ne tient pas à l'insta-

bilité de la fonction CHO, mais pour tous ces composés à la présence dans la molécule d'un noyau furylique.

Constantes physiques des aldéhydes et de leurs dérivés.

Composés	M	γ_{10}	E/P _{mm.} et F	n_D^t	d_4^t
<i>Aldéhydes :</i>					
β furyl acroléine	122	57° : 40,2 76° : 38,4	F : 51° E ₁₄ : 107°	n_D^{57} : 1,609 n_D^{76} : 1,598	d_4^{57} : 1,088 d_4^{76} : 1,067
α méthyl, β furyl acroléine	136	25° : 41,9	E ₁₀ : 103° E ₁₅ : 110°	n_D^{25} : 1,609	d_4^{25} : 1,089
α éthyl, β furyl acroléine	150	25° : 38,3	E ₁₀ : 110° E ₂₁ : 123°	n_D^{25} : 1,585	d_4^{25} : 1,048
α propyl, β furyl acroléine	164	25° : 36,3	E ₁₅ : 130° E ₁₉ : 135°	n_D^{25} : 1,577	d_4^{25} : 1,032
α butyl, β furyl acroléine	178	25° : 35,1	E ₂₂ : 146°	n_D^{25} : 1,567	d_4^{25} : 1,014
α pentyl, β furyl acroléine	192	25° : 32,3	E ₁₇ : 157° E ₂₆ : 165°	n_D^{25} : 1,552	d_4^{25} : 0,990
α hexyl, β furyl acroléine	206	25° : 31,3	E ₁₇ : 167°	n_D^{25} : 1,548	d_4^{25} : 0,985
α éthylène, β furyl acroléine	148	17° : 42,4	E ₁₂ : 152°	n_D^{17} : 1,599	d_4^{17} : 1,092
<i>Acides :</i>					
Acide α méthyl, β furyl acrylique	152		F : 118°		
Acide α éthyl, β furyl acrylique	166		F : 90°		
<i>Ethers-sels :</i>					
α méthyl, β furyl acrylate de méthyle	166	25° : 39,4	E ₁₃ : 118°	n_D^{25} : 1,5587	d_4^{25} : 1,1230
α éthyl, β furyl acrylate de méthyle	180	25° : 38,8	E ₁₅ : 130°	n_D^{25} : 1,5485	d_4^{25} : 1,0809
<i>Oximes :</i>					
Oxime de l' α propyl, β furyl acroléine	179	82° : 33,9	F : 76°	n_D^{82} : 1,578	d_4^{82} : 1,031
Oxime de l' α pentyl, β furyl acroléine	207	75° : 33,6	F : 54°	n_D^{75} : 1,556	d_4^{75} : 0,989

Points de fusion des dérivés cristallisés (n. c.).

Aldéhyde	Oxime	Semi-carbazone	Phényl-hydrazone
β furyl acroléine.....	104	229-230	133
α méthyl, β furyl acroléine	109	249-250	146
α éthyl, β furyl acroléine	70	218-219	102-103
α propyl, β furyl acroléine	76-77	178	84
α butyl, β furyl acroléine	68-69	149-150	77-78
α pentyl, β furyl acroléine	54	132-133	86-87
α hexyl, β furyl acroléine.....		142-143	
α éthylène, β furyl acroléine.....		138-139	

III. — α Alcoyl, β phényl acroléines.

Ce sont les homologues supérieurs, à chaîne ramifiée de l'aldéhyde cinnamique.

CARACTÈRES PHYSIQUES :

Ce sont des huiles colorées en jaune vert pâle, même après plusieurs rectifications sous un vide de 8 à 12 mm. La coloration s'accroît et tend vers le jaune citron quand on s'élève dans la série. Les deux premiers termes brunissent rapidement. Le troisième est un peu plus stable ; l'α pentyl β phényl acroléine conservé dans un flacon de verre à bouchon rodé n'a pas sensiblement bruni après deux mois de conservation.

Sauf dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, peu coloré lorsqu'il est fraîchement rectifié, la teinte de ces composés n'a pas permis d'en obtenir les spectres Raman. Il semble d'ailleurs, que, dans ce cas, les radiations violettes et ultra-violettes aient une action sur le brunissement des premiers termes. L'α méthyl β phényl acroléine avait sensiblement foncé après 24 heures d'exposition à la lumière de l'arc à mercure.

Tous ces composés sont doués d'odeurs pénétrantes assez voisines de celle de l'essence de cannelle.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CRISTALLISÉS.

Les oximes et les semi-carbazones se préparent facilement suivant le mode opératoire indiqué pour les dérivés de la série furylique et cristallisent sans difficulté dans l'alcool ou l'alcool méthylique aqueux. Les phényl hydrazones se forment bien, soit en milieu acétique, soit en milieu alcoolique. Ce sont des composés bien cristallisés ; d'une belle couleur jaune, mais ils sont très instables, et au bout de quelques jours, même conservés en flacons scellés, ils donnent une huile brunâtre.

Voici les points de fusion des dérivés cristallisés préparés :

Aldéhyde	Oxime	Semi-carbazone	Phényl-hydrazone
α méthyl, β phényl acroléine.....	129	215-216	151-152
α éthyl, β phényl acroléine	97	197	121-122
α pentyl, β phényl acroléine	72	133	

CRYOSCOPIES ET DOSAGES DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.

Le dosage des doubles liaisons par le brome effectué dans les conditions indiquées au début de ce chapitre, montre que, seule, la double liaison de la chaîne latérale fixe le brome à froid.

1° α méthyl, β phényl acroléine.

a) Cryoscopies. M théor. : 146 ; M_1 : 144 ; M_2 : 145 ; M_3 : 148 ;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,253 gr. ; Br théor. fixé par une double liaison : 0,276 ; Br fixé expl. : 0,271 ; nombre de doubles liaisons par molécule : 0,98.

c) Dosage de la fonction réductrice.

P. subst. : 0,286 gr. ; Vcc. NaOH N/10 théor. : 19,2 ; trouvés : 19,5 ; nombre de fonctions CHO par molécule : 0,984.

2° α éthyl, β phényl acroléine.

a) Cryoscopies. M théor. : 160; M_1 : 151; M_2 : 154; M_3 : 155;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,355 gr.; Br théor. fixé par une double liaison : 0,355; Br fixé expl. : 0,348; nombre de doubles liaisons par molécule : 0,980.

c) Dosage de la fonction réductrice.

P. subst. : 0,268 gr.; Vcc. NaOH N/10 théor. : 16,7; trouvés : 16,5; nombre de fonctions CHO par molécule : 0,988.

3° α pentyl, β phényl acroléine.

a) Cryoscopies. M théor. 202; M_1 : 187; M_2 : 194; M_3 : 199;

b) Dosage des doubles liaisons par le brome.

P. subst. : 0,315 gr.; Br théor. fixé par une double liaison : 0,249; Br fixé expl. : 0,238; nombre de doubles liaisons par molécule : 0,955.

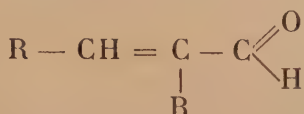
c) Dosage de la fonction réductrice.

P. subst. : 0,190 gr.; Vcc. NaOH N/10 théor. : 9,4; trouvés : 8,9; nombre de groupements CHO par molécule : 0,940.

Constantes physiques.

Aldéhyde	M	E/Pmm	$n_D^{25^\circ}$	d_4^{25}	γ_{25°
β phényl acroléine	132	E_{12} : 124-25	1,618	1,047	44,3
α méthyl, β phényl acroléine	146	E_{12} : 126 E_{21} : 133	1,599	1,034	41,5
α éthyl, β phényl acroléine.	160	E_{12} : 128-29 E_{19} : 141	1,579	1,013	37,9
α pentyl, β phényl acroléine	202	E_{17} : 168	1,539	0,973	33,0

IV. — α alcoyl β alcoyl acroléines.



(ou R et R' sont des radicaux alcoyl)

Ce sont les homologues supérieurs à chaîne ramifiée de l'aldéhyde crotonique (β méthyl acroléine).

CARACTÈRES PHYSIQUES.

Ce sont des liquides huileux assez mobiles, incolores à l'état pur lorsqu'ils ont été rectifiés sous un vide inférieur à 12 mm. Ils prennent à l'air une réaction acide et se colorent en jaune. Rectifiés sous la P. atmosphérique, ils sont toujours plus ou moins intensément colorés. La coloration n'entraîne pas une variation considérable des constantes, mais elle est un obstacle à l'étude optique de tous ces composés, les colorations qu'ils prennent ayant pour conséquence une absorption plus ou moins accentuée dans le violet.

A part quelques premiers termes, ils ne possèdent pas d'odeur crotonique violente, mais ils sont doués d'une odeur pénétrante et désagréable.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CRISTALLISÉS.

Les oximes ne cristallisent pas.

Les semi-carbazones se préparent facilement et cristallisent bien dans l'alcool éthylique aqueux.

La phényl-hydrazine, en milieu alcoolique, réagit avec un grand dégagement de chaleur, mais les produits obtenus ne cristallisent pas.

CONSTANTES PHYSIQUES.

1° α méthyl, β éthyl acroléine.

$$M = 98$$

$$E_{745} = 137^{\circ}$$

$$n_D^{25} = 1,437$$

$$d_4^{25} = 0,878$$

$$\gamma_{25} = 30,2$$

$$\text{Oxime : F} = 49-50$$

$$\text{Semi-carb. : F} = 209$$

$$\text{Phényl hydr. : liq.}$$

2° α éthyl, β éthyl acroléine.

$$M = 112$$

$$E_{14} = 64$$

$$n_D^{19} = 1,447$$

$$d_{19}^{19} = 0,880$$

3° α éthyl, β propyl acroléine.

$$M = 126$$

$$E_{15} = 70$$

$$n_D^{25} = 1,448$$

$$d_4^{25} = 0,859$$

$$\gamma_{25} = 28,5$$

$$\text{Oxime : liq.}$$

$$\text{Semi-carb. : F} = 165$$

$$\text{Phényl hydr. : liq.}$$

V. — Identification du produit de condensation de l'aldol.

Nous avons indiqué chapitre I que le produit obtenu par condensation de l'aldol suivant le mode opératoire décrit dans le même chapitre avait été identifié par combustion, cryoscopie et dosage des fonctions réductrices. Voici les résultats obtenus :

A) Dosage du carbone et de l'hydrogène au four Mareck.

1° P. subst. : 0,052 gr. ; trouvé : P. CO² : 0,105 ; P. H²O : 0,042 ; C % : 55,00 ; H % : 8,96 ;

2° P. subst. : 0,0850 gr. : trouvé : P. CO² : 0,0690 ; P. H²O : 0,01685 ; C % : 54,01 ; H % : 9,09 ;

3° P. subst. : 0,120 gr. ; trouvé : P. CO² : 0,2380 ; P. H²O : 0,0972 ; C % : 54,24 ; H % 9,01.

Théor. pour (C⁴H⁸O²)² : C % : 54,54 ; H % 9,09.

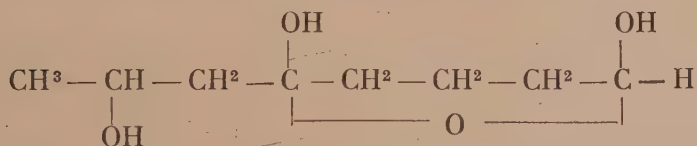
B) Cryoscopies — M théor. : 176 (pour $(C^4H^8O^2)^2$) — $M_1 = 170$; $M_2 = 172$; $M'_1 = 187$; $M'_2 = 182$; $M'_3 = 177$.

C) Dosage des fonctions réductrices par le chlorhydrate d'hydroxylamine — P. subst. : 0,154 gr. ; V cc. NaOH théor. : 8,7 ; trouvés : 16,8 ; nombre de groupements COH par molécule : 1,93.

Plusieurs dosages effectués sur des quantités de substance différentes, avec des indicateurs différents virant approximativement pour le même pH ont donné le même résultat à moins de 1 % près.

Ainsi donc, le produit obtenu, dimère de l'aldol, possède par molécule, 2 fonctions réductrices capables de déplacer l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'hydroxylamine ; nous nous sommes demandé quelle formule de structure pourrait rendre compte de ce fait.

Les formules habituellement admises pour les produits de condensation des aldéhydes ne conviennent pas. En nous basant sur une propriété connue des aldéhydes alcool possédant une fonction alcool en 1-5 par rapport au groupement réducteur (aldoses et cétoles) nous nous sommes arrêtés au schéma suivant. (Le seul d'ailleurs qui permette de rendre compte des propriétés du composé.)



Cette formule se justifie en considérant que les deux groupements réducteurs se trouvent dans la molécule sous leur forme pseudo-aldéhydrique et que l'oxyde interne du groupement pseudo-aldéhydrique est commun aux deux groupements réducteurs. Sous une autre forme ceci revient à considérer qu'une déshydratation s'est produite entre deux groupements réducteurs hydratés situés en 1-5 (1).

(1) Nous avons fait au sujet de la formation de la deuxième fonction réductrice l'hypothèse suivante : Une déshydratation entre deux fonctions alcool donnerait un éthéroxyde interne qui s'isomériserait en une cétone.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DES PROPRIÉTÉS ADDITIVES

Réfringences
Dispersion
Réfractivités
Pouvoirs rotatoires magnétiques
Parachors
Effet Raman

La théorie actuelle de la structure de la matière considère une molécule comme un assemblage à peu près rigide d'atomes susceptibles d'effectuer des vibrations de faible amplitude. Leurs positions relatives moyennes sont par suite à peu près fixes.

D'autre part, l'atome est constitué par un certain nombre d'électrons décrivant des orbites autour d'un noyau positif beaucoup plus lourd et qui définit le centre de l'atome. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les électrons, liés dynamiquement au noyau, sont déplacés de leurs orbites normales et leur mouvement subit des perturbations régies par des forces quasi élastiques.

Dans les phénomènes optiques, les seuls électrons efficaces sont les électrons externes ou électrons de valence, dont les liaisons sont assez lâches pour que le champ extérieur puisse leur imposer un déplacement non négligeable. Ce déplacement communique à la molécule un moment induit de polarisation électrique, auquel peut s'ajouter un moment préexistant ou « structural ».

Si le champ électrique est constant, la molécule s'oriente sous l'action combinée de ce champ et de son moment total. Son orientation est contrariée par l'agitation thermique et augmente par conséquent quand la température décroît. Cette polarisation de la molécule se traduit par le pouvoir inducteur spécifique du milieu.

Si, au contraire, le champ électrique est rapidement variable, comme celui d'une onde lumineuse, l'inertie de la molécule s'oppose à toute orientation appréciable de la molécule, et la polarisation induite résultant du déplacement alternatif de ses électrons impose à la propagation de l'onde une vitesse déterminée. Le rapport de la vitesse dans

le vide à la vitesse dans la substance définit l'indice de réfraction, et, le rapport de la polarisation moyenne de toutes les molécules à l'intensité du champ définit la réfractivité. Celle-ci rapportée à un même nombre de molécules par unité de volume définit la réfractivité moléculaire. Le calcul de la réfractivité en fonction des forces de liaison des électrons de chaque atome, aboutit, lorsqu'on suppose en première approximation les électrons indépendants les uns des autres, à la relation de Lorenz-Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} : \text{Cste}$$

Cette quantité (réfraction moléculaire ou invariant de réfraction) doit être indépendante de la température ou des changements d'état physique. Elle est, en outre, additive et se calcule suivant la règle des mélanges pour un milieu constitué de plusieurs espèces de molécules.

La réfractivité moléculaire d'une molécule peut être considérée comme la somme des réfractivités atomiques des atomes qui la constituent. Ces réfractivités atomiques ou incréments se calculent d'après les valeurs expérimentales des réfractivités moléculaires observées sur plusieurs combinaisons différentes des mêmes atomes. Elles devraient d'après la théorie élémentaire, se conserver dans toutes les combinaisons et caractériser ainsi chaque espèce d'atome.

Or l'expérience montre que, si la règle d'additivité des réfractions atomiques est généralement assez approximativement vérifiée par des groupes importants de corps, il est nécessaire d'attribuer à un même atome plusieurs réfractivités différentes quand cet atome entre dans des combinaisons appartenant à des groupes distincts. Ce fait prouve que l'indépendance des électrons dans les atomes et des atomes dans la molécule n'est pas complète comme le suppose la théorie élémentaire et la possibilité de variation de la réfractivité atomique est une manifestation sensible d'un effet dû à la structure des molécules et des atomes. En général on se borne à compléter l'expression de la réfrac-

tivité moléculaire par un terme « de structure » (exaltation ou dépression) déduit empiriquement de la comparaison des valeurs expérimentales. Le calcul *à priori* des réfractivités atomiques nécessiterait en effet la connaissance de toutes les fréquences propres de l'atome, problème qui est loin d'être résolu. Mais, M. R. de Mallemann (1) a montré que le calcul des propriétés optiques d'une molécule peut se faire par approximations successives et que l'expression de la polarisation moléculaire est formée de termes de grandeur différente ; il en conclut que la règle d'additivité des réfractivités atomiques n'est rigoureuse en aucun cas. La réfractivité ne peut pas être calculée exactement en additionnant simplement la réfractivité des atomes ; elle dépend principalement des termes du premier ordre qui caractérisent individuellement les différents atomes ; les termes supérieurs au premier correspondent essentiellement aux actions mutuelles des atomes et caractérisent l'effet de structure.

Dans un grand nombre de cas, la loi d'additivité est vérifiée à une approximation de l'ordre de 1 % ; mais pour d'autres classes, il est nécessaire d'ajouter certaines corrections.

Les doubles et les triples liaisons du carbone ont une action majorante très accentuée qui se trouve encore exaltée quand les liaisons multiples sont placées dans des positions particulières dites conjuguées.

Etant donné le grand nombre de doubles liaisons conjuguées qui se trouvent dans les molécules des substances que nous avons préparées, les positions de certaines d'entre elles vis-à-vis d'un radical cyclique ou hétérocyclique (phényl ou furyl) ou de chaînes carbonées plus ou moins longues, nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant d'en étudier systématiquement les propriétés optiques, et particulièrement les propriétés optiques additives, afin de préciser l'influence du nombre et de la position des dou-

(1) R. G. des sciences, 15-31 août 1927.

bles liaisons entre elles, et vis-à-vis des noyaux et des chaînes latérales au point de vue des exaltations.

Nous verrons que certaines influences peu apparentes dans l'étude des réfractions moléculaires sont mises en évidence d'une façon beaucoup plus nette par les pouvoirs rotatoires magnétiques.

CHAPITRE I

Dispersion.

I. α Alcoyl β Furyl acroléines.

Tous les homologues de cette série possèdent des indices de réfraction très élevés ; surtout pour les radiations violettes, vis-à-vis desquelles, ils présentent une absorption considérable. Les dispersions sont particulièrement fortes. Ces propriétés s'atténuent à mesure que la chaîne latérale s'allonge.

Afin de mettre en évidence les variations en fonction de l'augmentation progressive du poids moléculaire, nous avons mesuré les indices pour différentes longueurs d'onde du spectre, et tracé les courbes $n_{\lambda} = f(\lambda)$; nous avons également calculé les dispersions d'après la formule classique :

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C} .$$

Ces mesures ayant servi d'autre part à la détermination, des réfractions moléculaires ont été effectuées au réfractomètre *Pulfrich* à température strictement constante, le pied du prisme étant parcouru par un courant d'eau venant d'un thermostat à grande inertie calorifique, chauffé électriquement et muni d'un agitateur à turbulence et d'une pompe assurant la circulation. La température est maintenue automatiquement constante au 1/10^e de degré près à l'aide d'un thermomètre à contact « Vertex ». Les densités ont

été mesurées simultanément, le pycnomètre étant immergé dans le thermostat. Pour les composés liquides, nous avons opéré à 25°, cette température étant facile à maintenir même en été. Pour les composés solides, sur lesquels les mesures ont dû être faites à l'état fondu, l'eau du thermostat était recouverte d'une couche de paraffine de 1 mm. Malgré la précision de l'appareil, nous donnons les indices avec trois décimales seulement. Nous avons signalé, en effet, la grande instabilité des composés étudiés et la difficulté qu'il y avait à les obtenir purs. L'expérience montre que, malgré les soins apportés à la rectification préalable à chaque mesure, la 4^e décimale varie dans des conditions expérimentales identiques au cours de plusieurs mesures successives et pour des mesures effectuées sur des échantillons différents.

La détermination des indices pour les radiations violettes est particulièrement délicate. Elle n'a pas été possible dans le cas du premier terme (solide F : 51°). A 57° la fusion se produit, mais une partie du produit cristallise contre les parois de la cuve, obstruant plus ou moins le passage du faisceau lumineux. Nous avons essayé d'opérer à température plus élevée pour obtenir une fusion plus nette, mais à 75°, pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de température, le corps fondu prend au contact de l'air une coloration suffisamment intense pour être complètement opaque à la lumière violette.

On a utilisé comme sources lumineuses :

- La lampe à vapeur de sodium.
- Le tube à hydrogène excité par le secondaire d'une bobine d'induction.
- La lampe à vapeur de mercure.

Les déterminations ont été faites pour les λ suivantes :

- λ : 656 $m\mu$ raie C de l'hydrogène
- λ : 589 — raie D du sodium
- λ : 578 — raie a du Hg (1)

(1) a° λ = 579,07 ; b° λ = 576,96.

$\lambda : 546$ — raie c du Hg
 $\lambda : 436$ — raie e du Hg. (1)

Nous avons effectué les mêmes déterminations sur les éthers-méthyliques des acides α méthyl β furyl acrylique et α éthyl β furyl acrylique, et sur les oximes de l' α propyl β furyl acroléine et de l' α pentyl β furyl acroléine. Les mesures sont particulièrement délicates dans ce dernier cas en raison de l'instabilité des oximes qui brunissent rapidement à la température d'opération nécessaire pour maintenir les substances à l'état fondu. Il faut à chaque détermination changer la substance introduite dans la cuve.

Des difficultés opératoires se rencontrent également dans la détermination des densités. Les produits fondus étaient extrêmement visqueux. On remplissait le pycnomètre en le plongeant dans un bain d'air chauffé par un enroulement électrique.

Le tracé à la même échelle des courbes $n_\lambda = f(\lambda)$ pour les aldéhydes et leurs dérivés montre l'influence sur les propriétés optiques de la substitution de certaines fonctions

dans la molécule $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array} \right.$ au lieu de $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$; $\text{C} = \text{NOH}$
 au lieu de $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux et graphiques suivants. Nous y avons ajouté le tableau des différences

$$n_e - n_c \quad \text{et} \quad n_e - n_c$$

afin de montrer les variations de la dispersion dans les deux moitiés de l'étendue spectrale étudiée.

On a en effet :

$$\lambda_e - \lambda_c = 656 - 546 = 110 \text{ m}\mu \quad \text{et} \quad \lambda_e - \lambda_c = 546 - 436 = 110 \text{ m}\mu$$

Pour l'exposé des résultats, toutes les longueurs d'ondes sont exprimées en $\text{m}\mu$.

(1) Triplet e, f, g ; $e^{\text{ooo}} \lambda = 435, 83$.

Nomenclature des raies d'après M. Bourguet et L. Piaux. *Traité de Chimie organique*, de Grignard. T. II, fac. I, p. 441.

Indices de réfraction pour différentes longueurs d'onde.

Composé	656	589	578	546	486	436	t _c ^o
β furyl acroléine.....	1,583	1,598		1,612	1,643		76
	1,599	1,609		1,623			57
α méthyl, β furyl acroléine ..	1,595	1,609	1,610	1,622	1,651	1,698	25
α éthyl, β furyl acroléine	1,573	1,585	1,587	1,597	1,623	1,664	25
α propyl, β furyl acroléine ...	1,566	1,577	1,579	1,588	1,613	1,651	25
α butyl, β furyl acroléine	1,558	1,566	1,570	1,578	1,603	1,638	25
α pentyl, β furyl acroléine ...	1,545	1,554	1,557	1,564	1,585	1,617	25
α hexyl, β furyl acroléine	1,540	1,549	1,550	1,558	1,578	1,606	25
α éthylène, β furyl acroléine..	1,586	1,599		1,613			17
Furfural (1)	1,518	1,526			1,545	1,564	
α méthyl, β furyl acrylate de méthyle.....	1,5489	1,5583	1,5587	1,5670	1,5855	1,6131	25
α éthyl, β furyl acrylate de méthyle.....	1,5393	1,5481	1,5485	1,5564	1,5736	1,5995	25
Oxime de l'α propyl, β furyl acroléine	1,566	1,578	1,579	1,590	1,619	1,654	82
Oxime de l'α pentyl, β furyl acroléine	1,547	1,566	1,557	1,566	1,586	1,614	75

(1) D'après Brühl, *Lieb. Ann.*, 235, I, 1886.

Dispersion optiques.

$$\delta = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Composé	t _c ^o	Dispersion
β furyl acroléine.....	75	9,96
α méthyl, β furyl acroléine.....	25	10,87
α éthyl, β furyl acroléine	25	11,70
α propyl, β furyl acroléine.....	25	12,27
α butyl, β furyl acroléine.....	25	12,57
α pentyl, β furyl acroléine	25	13,87
α hexyl, β furyl acroléine.....	25	14,44
Furfural.....	25	19,48
α méthyl, β furyl acrylate de méthyle..	25	15,08
α éthyl, β furyl acrylate de méthyle...	25	16,11
Oxime de l'α propyl, β furyl acroléine..	82	9,17
Oxime de l'α pentyl, β furyl acroléine..	75	14,51

Variation de la dispersion dans les deux moitiés de l'étendue spectrale.

$$\lambda = 436 - \lambda = 656$$

$$t = 25^{\circ}$$

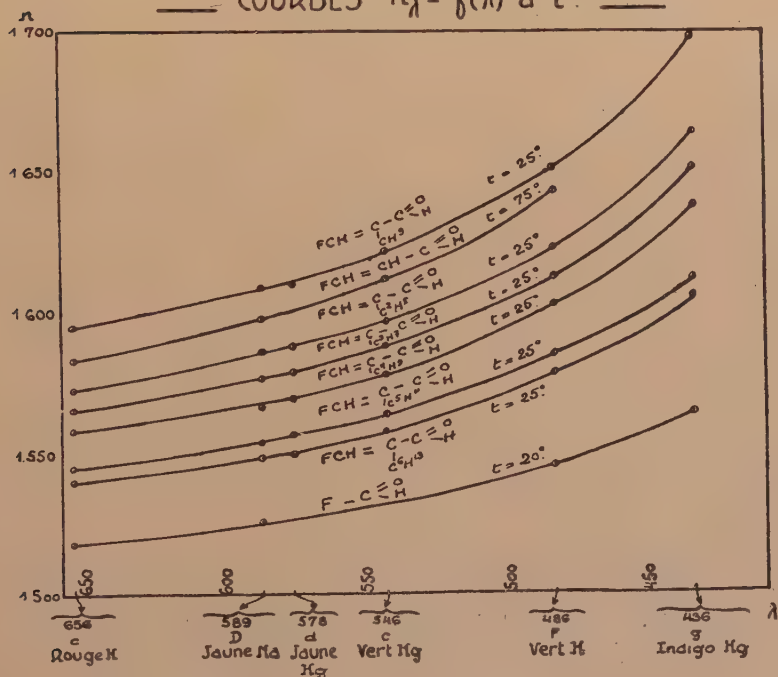
Composé	$n_c - n_g$	$n_e - n_c$
α méthyl, β furyl acroléine.....	0,227	0,076
α éthyl, β furyl acroléine	0,024	0,067
α propyl, β furyl acroléine.....	0,022	0,063
α butyl, β furyl acroléine.....	0,020	0,060
α pentyl, β furyl acroléine.....	0,019	0,053
α hexyl, β furyl acroléine.....	0,018	0,048

D'après ces résultats on voit que :

1° Lorsqu'on passe d'un terme à son homologue supérieur, les indices de réfraction décroissent d'une quantité qui diminue à mesure que l'on s'élève dans la série ;

2° L'indice de réfraction varie considérablement en fonc-

α ALCOYL - β FURYL ACROLÉINES
— COURBES $n_\lambda = f(\lambda)$ à t° —

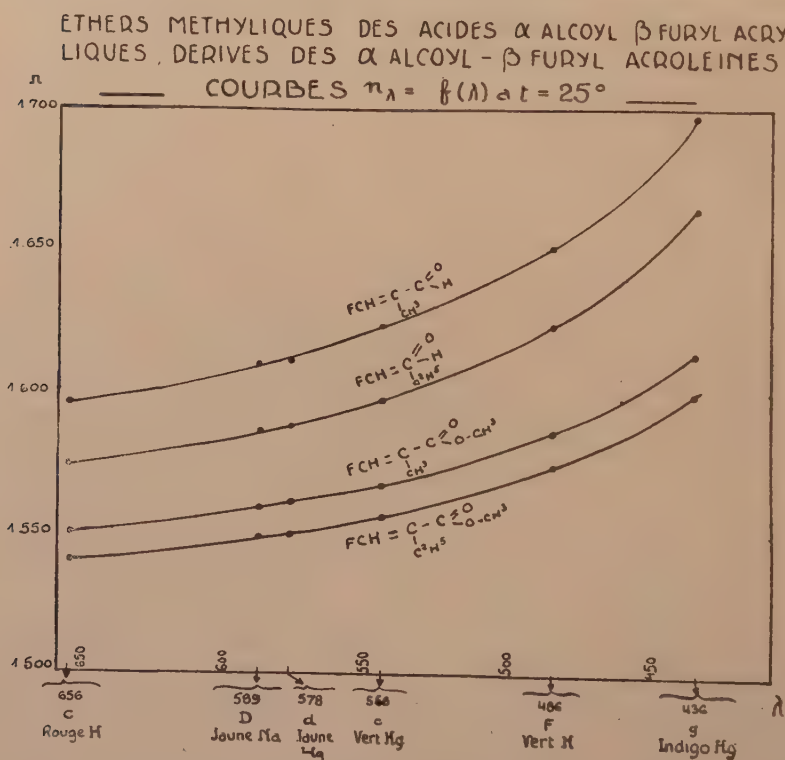


tion de la température. Le furyl acroléine, à 57° , a sensiblement la même courbe de dispersion que l' α méthyl β furyl acroléine du rouge de l'hydrogène au vert de mercure. A

75°, la courbe de dispersion est intermédiaire entre celle de l'α méthyl et celle de l'α éthyl β furyl, acroléine. Pour une variation de 18°, l'indice pour la raie D du sodium varie de 0,011, soit plus d'une unité de la 3^e décimale pour deux degrés seulement ;

3° La dispersion est très forte. Elle est beaucoup plus accentuée dans la région des faibles longueurs d'onde que dans la région des grandes longueurs d'onde ;

4° Les éthers méthyliques dérivés des acides ont des indices beaucoup plus faibles que les aldéhydes correspondants, et leurs dispersions sont beaucoup moindres ;

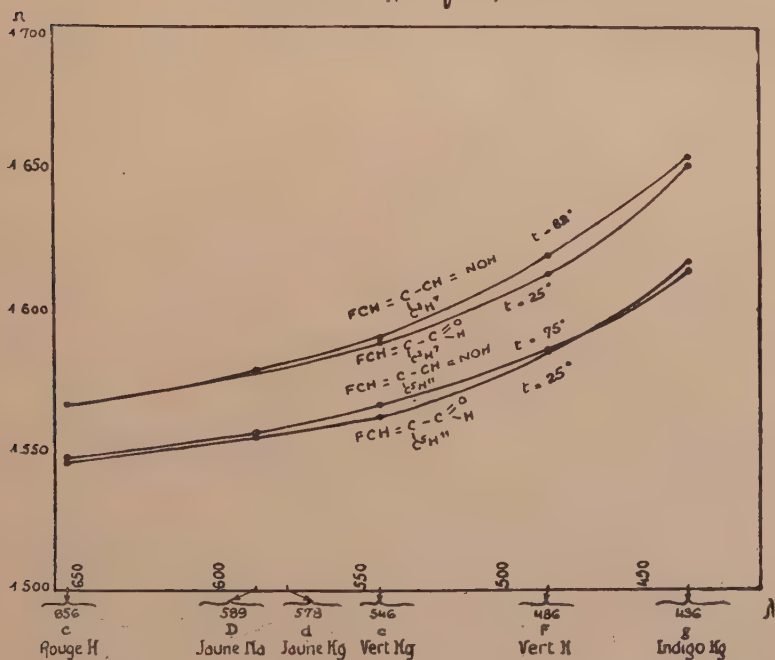


5° La substitution du groupement $C = N - OH$ au groupement $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, n'entraîne pas une grande variation de la

dispersion, mais une augmentation considérable de l'indice. Les oximes ont, à des températures de 75° et 82°, sensiblement les mêmes courbes de dispersion que les aldéhydes correspondants à 25° ;

6° L'influence de la conjugaison des doubles liaisons du noyau avec la double liaison de la chaîne ressort claire-

OXIMES DERIVÉES DES α ALCOYL - β FURYL ACROLEINES
 COURBES $n_\lambda = f(\lambda)$ à t°



ment de la comparaison des constantes optiques du furfural et, par exemple, de l' α méthyl β furyl acroléine.

Les indices sont beaucoup moins élevés quoique le poids moléculaire soit inférieur et la dispersion est considérablement plus faible dans toutes les régions du spectre et surtout dans le violet.

— Furfural :

$$\frac{n_D - n_C}{\lambda_D - \lambda_C} = 0,119 ; \quad \frac{n_F - n_D}{\lambda_F - \lambda_D} = 0,184 ; \quad \frac{n_e - n_F}{\lambda_e - \lambda_F} = 0,380$$

— α méthyl, β furyl acroléine :

$$\frac{n_D - n_C}{\lambda_D - \lambda_C} = 0,208; \frac{n_F - n_D}{\lambda_F - \lambda_D} = 0,407; \frac{n_e - n_F}{\lambda_e - \lambda_F} = 0,940$$

7° Enfin, il convient de faire la remarque suivante : L'exaltation de la réfraction moléculaire est sensiblement constante dans la série. Or, nous avons signalé au cours de l'étude chimique de ces composés que leur activité chimique décroît lorsqu'on s'élève dans la série et que, en particulier, la vitesse de formation des dérivés cristallisés devient beaucoup plus lente. Etant donné que l'exaltation de la réfraction moléculaire ne diminue pas, il semble que la diminution de l'activité chimique soit due non à un affaiblissement de la réactivité de la fonction aldéhydique, mais plutôt à un empêchement stérique provoqué par la présence en α par rapport à cette fonction d'une chaîne latérale d'autant plus longue que le poids moléculaire est plus élevé.

II. — α alcoyl β phényl acroléines.

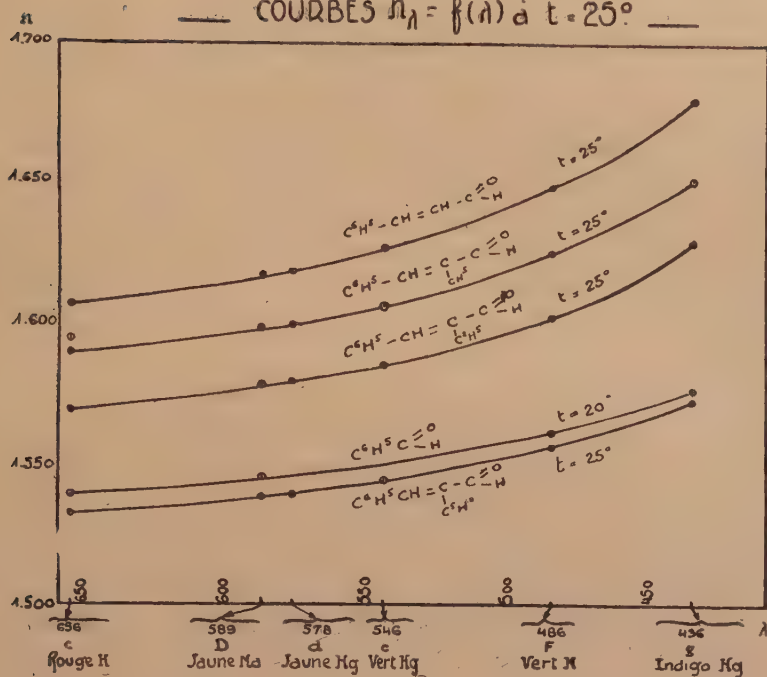
Indices de réfraction pour différentes longueurs d'onde à $t : 25^\circ$.

Composé	656	589	578	546	486	436
β phényl acroléine	1,607	1,618	1,619	1,628	1,649	1,680
α méthyl, β phényl acroléine	1,590	1,5990	1,5997	1,607	1,626	1,652
α éthyl, β phényl acroléine	1,570	1,5793	1,5795	1,586	1,603	1,630
α pentyl, β phényl acroléine	1,533	1,539	1,539 ⁽¹⁾	1,545	1,557	1,573
Aldéhyde benzoïque	1,5391	1,5463			1,5623	1,5774
Benzène	1,4966	1,5014			1,5132	1,5236

(1) Etant donné la très faible absorption de ces composés pour le jaune et l'intensité des raies D et a, nous avons pu donner la 4^e décimale pour les mesures correspondantes.

α ALCOYL - β PHENYL ACROLEINES

— COURBES $n_D = f(\lambda)$ à $t = 25^\circ$ —



Dispersions optiques.

Composé	Dispersion
β phényl acroléine	14,73
α méthyl, β phényl acroléine	16,63
α éthyl, β phényl acroléine	17,54
α pentyl, β phényl acroléine	22,45

Variation de la dispersion dans les deux moitiés de l'étendue spectrale.

$$\lambda = 436 \rightarrow \lambda = 656$$

Composé	$n_c - n_D$	$n_e - n_D$
β phényl acroléine	0,021	0,052
α méthyl, β phényl acroléine	0,017	0,045
α éthyl, β phényl acroléine	0,016	0,044
α pentyl, β phényl acroléine	0,012	0,028

Après examen de ces résultats, on peut faire au sujet de cette série des remarques analogues à celles que l'on a faites au sujet de la série furylique : valeur particulièrement élevée des indices, dispersion très forte surtout pour les grandes longueurs d'onde ; les propriétés s'atténuent lorsqu'on s'élève dans la série. L'influence exaltante de la conjugaison des doubles liaisons $C = C$ et $C = O$ de la chaîne avec une double liaison du noyau est mise en évidence par la comparaison des constantes optiques des α alcoyl β phényl acroléines avec celles de l'aldéhyde benzoïque et du benzène.

De la comparaison des résultats obtenus dans les deux séries, il ressort :

1^o Que les indices décroissent plus rapidement dans la série benzénique que dans la série furylique :

— α méthyl, β furyl acroléine : $n_D^{25} = 1,609$; α pentyl, β furyl acroléine : $n_D^{25} = 1,554$; différence : 0,055.

— α méthyl, β phényl acroléine : $n_D^{25} = 1,599$; α pentyl, β phényl acroléine : $n_D^{25} = 1,539$; différence : 0,060.

2^o Que cette décroissance n'est pas symétrique dans les deux séries :

— α méthyl, β furyl acroléine : $n_D^{25} = 1,609$; α éthyl, β furyl acroléine : $n_D^{25} = 1,585$; différence : 0,024. α pentyl, β furyl acroléine : $n_D^{25} = 1,554$; différence : 0,031.

— α méthyl, β phényl acroléine : $n_D^{25} = 1,599$; α éthyl, β phényl acroléine : $n_D^{25} = 1,579$; différence 0,020. α pentyl, β phényl acroléine : $n_D^{25} = 1,539$; différence 0,040.

3^o La dispersion est moindre dans la série benzénique que dans la série furylique pour deux composés ayant même chaîne latérale. Elle diminue plus rapidement quand on s'élève dans la série benzénique :

— α éthyl, β furyl acroléine : dispersion : 11,70 ; α méthyl, β furyl acroléine : dispersion : 10,87 ; différence : 0,83.

— α éthyl, β phényl acroléine : dispersion : 17,54 ; α méthyl, β phényl acroléine : dispersion : 16,63 ; différence : 0,91.

III. — α Alcoyl β alcoyl acroléines.

Indices de réfraction pour différentes longueurs d'onde.
(λ en $m\mu$)

Composé	t^o	655	589	578	546	486	436	Dispersions
Acroléine	20°	1,396	1,399			1,408	1,416	33,25
β méthyl acroléine (aldéhyde crotonique).....	17°	1,434	1,438			1,449	1,458	28,86
α méthyl, β éthyl acroléine	25°	1,435		1,438	1,441	1,447	1,455	34,46
α éthyl, β propyl acroléine	25°	1,444	1,448		1,451	1,457	1,463	36,50

La comparaison des résultats obtenus dans cette série et dans les deux séries précédentes pour des termes ayant en α par rapport à la fonction aldéhydrique la même chaîne latérale montre l'influence considérable sur les propriétés optiques de la conjugaison des deux doubles liaisons de la chaîne avec celles du noyau furylique et avec l'une des doubles liaisons du noyau benzénique : les indices, pour les α alcoyl β alcoyl acroléines sont beaucoup plus faibles ; ils augmentent avec la longueur de la chaîne latérale. Les dispersions sont environ trois fois moindres pour l' α méthyl β éthyl acroléine que pour l' α méthyl β furyl acroléine. La différence entre les dispersions pour les grandes et faibles longueurs d'onde est beaucoup moins accentuée.

— α méthyl, β éthyl acroléine : $n_e - n_c = 0,006$; $n_e - n_c = 0,008$

— α éthyl, β propyl acroléine : $n_e - n_c = 0,007$; $n_e - n_c = 0,012$

CHAPITRE II

Réfractions moléculaires pour $\lambda = 589$ m μ .

Système d'incréments utilisé pour le calcul des réactions moléculaires théoriques.

C : 2,418 ; H : 1,1 ; = : 1,733 ; C = O : 2,211 ; — O — : 1,643 ;
C = N : 3,995.

— α alcoyl, β furyl acroléines et dérivés.

A. ALDÉHYDES.

β furyl acroléine —

1. Température des mesures 76°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	38,98
— théorique.....	32,58
Exaltation	6,40

2. Température des mesures 57°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	39,02
— théorique.....	32,58
Exaltation.....	6,44

α méthyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	43,21
— théorique.....	37,20
Exaltation.....	6,01

α éthyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	47,91
— théorique.....	41,81
Exaltation.....	6,10

α propyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	52,59
— théorique.....	46,43
Exaltation.....	6,16

α butyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	57,23
— théorique.....	51,05
Exaltation.....	6,18

α pentyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	61,86
— théorique.....	55,67
Exaltation.....	6,19

α hexyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	66,40
— théorique.....	60,29
Exaltation.....	6,11

α éthylène β furyl acroléine.

Température des mesures : 17°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	46,22
— théorique.....	41,35
Exaltation.....	4,87

B. DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

—Ethers-sels.

α méthyl, β furyl acrylate de méthyl.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	47,59
— théorique.....	43,46
Exaltation.....	4,13

α éthyl β furyl acrylate de méthyle.

Température des mesures 25°.	
Réfraction moléculaire expérimentale.....	52,78
— théorique.....	48,07
Exaltation.....	4,71

— Oximes.

Oxime de l' α propyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 82°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	57,36
— théorique.....	50,84
Exaltation.....	6,52

Oxime de l' α pentyl, β furyl acroléine.

Température des mesures 75°.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	67,27
— théorique.....	60,08
Exaltation.....	7,19

α alcoyl β phényl acroléines.

Température des mesures 25°.

β phényl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	44,12
— théorique.....	39,70
Exaltation.....	4,42

α méthyl, β phényl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	48,14
— théorique.....	44,32
Exaltation.....	3,82

α éthyl, β phényl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	52,43
— théorique.....	48,94
Exaltation.....	3,49

α pentyl, β phényl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	64,97
— théorique.....	62,79
Exaltation.....	2,18

α alcoyl β alcoyl acroléines.

Température des mesures 25°.

α méthyl, β éthyl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	30,32
— théorique.....	29,45
Exaltation.....	0,87

α éthyl, β propyl acroléine.

Réfraction moléculaire expérimentale.....	39,16
— théorique.....	38,69
Exaltation.....	0,47

La comparaison des résultats obtenus dans les différentes séries montrent que :

1° Dans la série furylique, les exaltations sont sensiblement constantes et voisines de 6. La molécule possédant 4 doubles liaisons conjuguées, l'exaltation moyenne par double liaison est de $\frac{6,2}{4} : 1,55$, valeur très forte par rapport aux exaltations habituelles des doubles liaisons $\text{CH} = \text{CH}$ et $\text{C} = \text{O}$.

Exemples :



$$\epsilon_D = 1,30$$



$$\epsilon_D = 0,9$$

2° Dans la série benzénique, l'exaltation de la-réfraction moléculaire est plus faible que dans la série furylique. Une seule des doubles liaisons du noyau semble intervenir dans la conjugaison avec les doubles liaisons de la chaîne latérale. L'exaltation par double liaison est pour le premier terme de $\frac{3,9}{3} : 1,3$ c'est-à-dire plus faible que dans le cas des dérivés furyliques.

D'autre part l'exaltation diminue sensiblement lorsqu'on s'élève dans la série :

$$\Delta\epsilon : 3,8 - 3,5 = 0,3$$

quand on passe du substituant méthyle au substituant éthyle.

Enfin, pour les α alcoyl β alcoyl acroléines, les exaltations sont faibles. Il semble donc que, pour les termes étu-

diés, les « termes de structure » ou majorations à ajouter aux incréments des doubles liaisons situées en position conjuguée soient une fonction fortement croissante du nombre des doubles liaisons situées dans cette position.

3° On sait que la réfraction moléculaire expérimentale du Furane présente par rapport à la réfraction moléculaire théorique une dépression importante. D'après Von Auwers⁽¹⁾, lorsqu'une chaîne contenant des doubles liaisons se cyclise, il y a toujours diminution de l'activité optique, et les substituants s'opposent à l'action de dépression de la cyclisation.

L'étude de la série des α alcoyl β furyl acroléines confirme cette règle.

4° L'affaiblissement des propriétés optiques dans le passage des adéhydes aux éthers-sels méthyliques des acides α alcoyl β furyl acryliques se retrouve dans l'exaltation de la réfraction moléculaire plus faible pour les éthers-sels que pour les aldéhydes.

— α méthyl, β furyl acroléine. Exaltation : 6,01.

α méthyl, β furyl acrylate de méthyle. Exaltation : 4,13 .

— α éthyl, β furyl acroléine. Exaltation : 6,10.

α éthyl, β furyl acrylate de méthyle. Exaltation : 4,71 .

(1) Von Auwers, *Ber.*, 1912. t. 45, p. 3077 ; *Lieb. Ann.*, t. 415, p. 918 ; 1921, t. 422, p. 133.

CHAPITRE III

Pouvoir rotatoire magnétique.

On sait que le pouvoir rotatoire naturel dépend essentiellement de l'arrangement particulier des atomes dans la molécule. Le pouvoir rotatoire magnétique n'a pas un caractère aussi fin. Il dépend surtout de la nature et du nombre des atomes liés. W. H. Perkin, à la suite de ses nombreux travaux sur un grand nombre de substances organiques liquides parfaitement purifiées dont il a déterminé les constantes de Verdet, est arrivé à la conclusion suivante : on peut attribuer à chacun des éléments H, C, Cl, Br, I, N, O, un pouvoir rotatoire atomique sensiblement invariable dans toutes les combinaisons d'une même classe; le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]_M$ du corps est approximativement la somme des pouvoirs rotatoires atomiques.

Le pouvoir rotatoire magnétique peut donc être considéré en première approximation comme une propriété additive. Néanmoins, la valeur du pouvoir rotatoire dépend beaucoup de la nature des liaisons entre atomes de C. La règle de Perkin est valable quand il existe seulement des liaisons simples, mais, quand la molécule renferme des groupements éthyléniques, acétyléniques ou des noyaux benzéniques, il convient d'attribuer une rotation propre à chaque genre de liaison multiple pour que la règle d'additivité s'applique approximativement dans tous les cas. Nous verrons dans l'étude expérimentale qui suit que d'autres influences sont décelées par le pouvoir rotatoire magnétique et en particulier, que certains groupements ou radicaux peuvent avoir au voisinage de doubles liaisons conjuguées une action majorante particulièrement importante sur le pouvoir rotatoire magnétique.

Il faut remarquer que les rotations atomiques de Perkin

soulèvent une objection immédiate. En effet, elles ne sauraient être constantes dans un même corps, puisque $[\Lambda]_D$ dépend de l'état physique. Pour obtenir les rotations vraies au sens spécifique habituel, il est nécessaire de considérer un état du corps dans lequel les molécules sont optiquement indépendantes et n'exercent les unes sur les autres aucune action sensible. Cet état serait théoriquement celui du gaz parfait, mais en pratique on peut utiliser les observations faites sur les gaz peu comprimés. Les mesures faites à ce sujet par MM. de Mallemann et Gabiano ⁽¹⁾ ont permis de calculer le tableau suivant :

— Atome	H	C	Cl	Br	I	CN
Rotation atomique $\times 10^5$	1,80	2,20	9	19,5	41,0	7,2
— Liaison	éthylénique		acétylénique		benzénique	
Rotation propre $\times 10^5$	8,5		13,0		12,5	

Les nombres sont, sauf pour H, inférieurs à ceux de Perkin. Ils permettent de calculer approximativement la rotation magnétique moléculaire des gaz et des liquides. Il suffit de multiplier, dans ce cas, la somme des rotations atomiques par $\frac{n^2 + 2}{9n}$ ⁽¹⁾.

Dans la mesure des pouvoirs rotatoires magnétiques on cherche, soit à obtenir un champ très intense sur une longueur assez petite, soit à obtenir un champ plus faible sur une grande longueur.

Dans le premier cas, on utilise un électro-aimant, dans le second cas un solénoïde.

On est amené à choisir l'un ou l'autre de ces deux dispositifs suivant les caractères du corps étudié et la quantité que l'on en possède. C'est ainsi que nous avons dû utiliser l'électro-aimant pour la plupart des mesures effectuées sur les α alcoyl β furyl acroléines et les α alcoyl β phényl acroléines, qui sont doués d'une puissance d'absorption considérable dans le violet même sous de très faibles épaisseurs.

(1) De Mallemann et Gabiano, *Ann. Phys.*, X^e série, t. XX, 1923.

et dont plusieurs sont des produits entièrement synthétiques et très coûteux à préparer.

Les mesures pour les raies verte, jaune et violette du mercure ont été effectuées, la solution placée dans une cuve à faces parallèles, celles-ci étant constituées par des couvre-objets de microscope collés au corps de la cuve. La cuve est placée de façon à pouvoir être glissée facilement dans l'entrefer d'un électro-aimant puissant à armature refroidie par circulation d'eau, et dont l'enroulement était parcouru par un courant de 15 ampères contrôlé par un ampèremètre sensible et maintenu constant à l'aide d'un rhéostat. Les rotations étaient de 20° à 23° pour le jaune avec une cuve de 1 cm. d'épaisseur et les lectures étaient faites au 1/100 de degré.

Pour la détermination des dispersions, nous avons été conduits, pour avoir de bonnes lectures dans le violet, à utiliser des cuves de 1/2 centimètre d'épaisseur seulement. Les rotations de l'ordre de 10 à 15° permettent d'obtenir encore une bonne précision.

Le furfural (produit commercial parfaitement limpide après rectification dans le vide) a pu être étudié, pour le jaune et le vert, dans un solénoïde. La substance était placée dans un tube de quartz entouré d'un manchon parcouru par un courant d'eau pour éviter l'élévation de température. A titre de contrôle, nous avons repris avec le même dispositif, la détermination du pouvoir rotatoire magnétique de l'aldéhyde cinnamique. A moins de 1/1.000 près, nous avons retrouvé, pour le jaune, le nombre donné par Perkin.

Pour le violet, toutes les mesures ont dû être faites à l'électro-aimant.

Le β furyl acroléine solide (F : 51°) a été étudié en solution dans l'alcool méthylique pur et dans un solénoïde.

Les corps solides peuvent, en effet, être étudiés en solution. Des observations très nombreuses ont en effet montré que la règle des mélanges pouvait être appliquée aux pouvoirs rotatoires spécifiques des liquides (Verdet). Cette règle s'exprime par l'équation :

$$[\Lambda] = T[\Lambda_1] + (1 - T)[\Lambda_2]$$

Les indices 1 et 2 correspondent aux constituants ; T désigne le litre (masse du corps 1 dans 1 gr. de mélange).

Enfin, les mesures effectuées sont des mesures relatives. Dans l'électro-aimant, on compare, toutes choses égales (champ, longueur, disposition du corps dans l'entrefer), la rotation produite par le corps étudié à celle observée sur une substance dont la constante de Verdet Λ est connue (CS^2).

Dans le solénoïde, la comparaison est faite avec l'eau. Les lectures sont effectuées simultanément dans deux bobines. Dans la première est placée la substance à étudier, dans la seconde, de l'eau. Ces deux bobines ne sont pas identiques. Une première mesure effectuée sur l'eau dans les deux bobines permet de calculer le rapport de celles-ci. Pour les mesures ultérieures, la deuxième bobine (eau) sert à contrôler, par la constance de la rotation obtenue, la constance de l'intensité du courant dont elle traduit les moindres variations.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant (p. 73).

Ces résultats ont été obtenus à l'Institut de Physique de Nancy, au laboratoire de M. le professeur De Mallemann qui nous a initié à l'étude du phénomène et à la technique des mesures. Ils ont fait l'objet d'une publication au Bulletin de la Société Française de Physique ⁽¹⁾.

De la comparaison de ces résultats, il ressort que :

1^o Lorsqu'on passe d'un terme à son homologue supérieur dans la série des α alcoyl, β furyl acroléines, le pouvoir rotatoire magnétique augmente d'une quantité sensiblement constante ;

$$\Delta [\Lambda]_M \neq 8$$

2^o Cette quantité plus importante dans la série benzénique $\Delta [\Lambda]_M \neq 10$ semble au contraire diminuer considérablement lorsqu'on s'élève dans cette série ⁽²⁾.

(1) R. de Mallemann et H. Brunel. *Bull. Soc. Phys.*, 3 février 1939.

(2) Le pouvoir rotatoire magnétique de l' α pentyl β phényl acroléine est faible par rapport à celui des deux premiers termes de la série. Le

POUVOIRS ROTATOIRES MAGNÉTIQUES

POUR λ : 578 m μ

α alcoyl, β furyl acroléines.

Composé	Rotations	$A \times 10^6$	$\frac{\Lambda}{10^6} \frac{d}{[\Lambda]} 10^6$	$[\Lambda]_M \times 10^6$	$\frac{[\Lambda]_M \times 10^6}{9 n_{D, 10^6} (n^2 + 2)^2}$	Dispersion
Furfural	$\rho_J = 9^{\circ}80$ $\rho_V = 12^{\circ}26$ $\rho_I = 21^{\circ}29$	6,01	5,17	50,1	36,73	2,17
β furyl acroléine	$\rho_J = 10^{\circ}14$ $\rho_V = 11^{\circ}60$		7,63	93,08		
α méthyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 17^{\circ}24$ $\rho_V = 19^{\circ}99$ $\rho_I = 38^{\circ}68$	9,489	8,71	118,49	81,37	2,24
α éthyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 15^{\circ}88$ $\rho_V = 18^{\circ}46$ $\rho_I = 36^{\circ}00$	8,839	8,42	126,38	88,59	2,26
α propyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 15^{\circ}17$ $\rho_V = 17^{\circ}51$ $\rho_I = 34^{\circ}10$	8,444	8,18	134,19	94,45	2,24
α butyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 7^{\circ}85$ $\rho_V = 9^{\circ}11$ $\rho_I = 17^{\circ}65$	8,130	8,02	142,72	101,33	2,24
α pentyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 13^{\circ}98$ $\rho_V = 16^{\circ}10$ $\rho_I = 30^{\circ}20$	7,794	7,78	149,51	105,37	2,16
α hexyl, β furyl acroléine	$\rho_J = 13^{\circ}34$ $\rho_V = 15^{\circ}48$	7,478	7,59	156,39	112,60	

3° L'introduction dans la chaîne latérale de l'aldéhyde benzoïque et du furfurol d'une double liaison conjuguée

même phénomène ne se retrouve pas dans la série furylique où le P. R. M. varie très régulièrement. Des mesures faites sur différentes préparations nous ont conduit à des résultats assez concordants. Néanmoins, nous préférons donner sous toutes réserves le P. R. M. de l' α pentyl β phényl acroléine.

α alcoyl, β phényl acroléines.

Composé	Appareil	$\Lambda \times 10^6$	$\frac{\Lambda}{10^6} \times \frac{d}{d} \times 10^6$ $[\Lambda] \times 10^6$	$[\Lambda]_M \times 10^5$	$\frac{[\Lambda]_M \times 10^5}{9n \cdot 10^5}$ $(n^2 + 2)^2$	Dispersions	Rotations
β phényl acroléine	Solénoïde	10,15	9,70	128,0		2,05	$\rho_J = 19^{\circ}04$ $\rho_V = 21^{\circ}87$ $\rho_I = 39^{\circ}04$
	Electro-ai.	10,21	9,76	128,8	87,84		
α méthyl, β phényl acroléine	Elect.-aim.	10,37	10,02	146,37	101,43	2,10	$\rho_J = 10^{\circ}01$ $\rho_V = 11^{\circ}50$ $\rho_I = 21^{\circ}07$
α éthyl, β phényl acroléine	id.	9,88	9,75	156,08	109,88	2,08	$\rho_J = 17^{\circ}06$ $\rho_V = 19^{\circ}61$ $\rho_I = 35^{\circ}48$
α pentyl, β phényl acroléine	id.	7,73	7,94	160,54	116,39	2,07	$\rho_J = 7^{\circ}47$ $\rho_V = 8^{\circ}57$ $\rho_I = 15^{\circ}51$
Aldéhyde benzoïque (1)				85			
Benzène (2)				79,7			

α alcoyl, β alcoyl acroléines.

Composé	Rotations	$\Lambda \times 10^6$	$\frac{\Lambda}{10^6} \times \frac{d}{d} \times 10^6$ $[\Lambda] \times 10^6$	$[\Lambda]_M \times 10^5$	$\frac{[\Lambda]_M \times 10^5}{9n \cdot 10^5}$ $(n^2 + 2)^2$	Dispersions
Acroléine	$\rho_J = 9^{\circ}05$ $\rho_V = 10^{\circ}27$ $\rho_I = 17^{\circ}34$	5,073	6,032	33,78	27,16	1,90
Aldéhyde crotonique	$\rho_J = 9^{\circ}50$ $\rho_V = 10^{\circ}21$ $\rho_I = 16^{\circ}24$	5,508	6,444	45,11	35,27	1,91
α méthyl, β éthyl acroléine	$\rho_J = 9^{\circ}40$ $\rho_V = 10^{\circ}64$ $\rho_I = 18^{\circ}28$	5,411	6,162	60,38	47,28	1,90
α éthyl, β propyl acroléine	$\rho_J = 8^{\circ}60$ $\rho_V = 9^{\circ}56$ $\rho_I = 16^{\circ}48$	4,841	5,635	71,00	55,09	1,71

(1) D'après Perkin.

(2) D'après De Malleman et Gabiano.

avec une double liaison du noyau et la double liaison $C = O$ entraîne une exaltation importante du pouvoir rotatoire magnétique, exaltation sensiblement égale pour les dérivés furyliques et pour les dérivés benzéniques :

Furfurol	50,1	} 42,98
β furyl acroléine	93,08	
Aldéhyde benzoïque.....	85	} 43,00
β phényl acroléine.....	128,0	

4° L'introduction dans la molécule des β furyl et β phényl acroléines d'un groupement CH^3 fixé sur le carbone tertiaire intermédiaire entre les doubles liaisons conjuguées $CH = C$ et $C = O$ fait croître $[\Lambda]_D$ d'une quantité considérable et plus importante dans la série furylique :

β furyl acroléine.....	93,08	} 25,41
α méthyl, β furyl acroléine.	118,49	
α éthyl, β furyl acroléine....	126,38	} 7,89
β phényl acroléine.....	128,0	
α méthyl, β phényl acroléine	146,37	} 18,37
α éthyl, β phényl acroléine..	156,08	

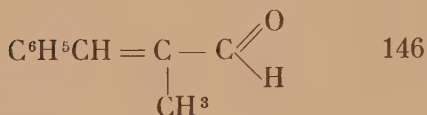
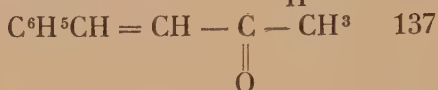
Il semble qu'il y ait là un phénomène analogue à celui observé sur l'aniline et les anilines substituées (1) :

Aniline	114,5	} 25
Mono méthylaniline.....	140,0	
Mono éthyl aniline	147	} 7
Mono méthylaniline.....	140	
Di méthyl aniline	164	} 24
Mono éthyl aniline	147	
Di éthyl aniline.....	179	} 32 = 25 + 7

5° L'exaltation produite par un groupement CH^3 lorsque celui-ci se trouve entre deux doubles liaisons $CH = CH$ et $C = O$ est supérieure à celle produite par le même groupement situé en bout de chaîne en α par rapport à la seule fonction $C = O$.

(1) D'après M. De Mallemann.

Exemples :



6° Pour les termes normaux et pour ceux dont le pouvoir rotatoire varie régulièrement (en tenant compte de l'exaltation observée sur le premier d'entre eux) le pouvoir rotatoire magnétique expérimental concorde avec le pouvoir rotatoire magnétique théorique calculé à l'aide des incréments déterminés par M. de Mallemann avec une précision satisfaisante.

*
* *

Comme conclusion aux chapitres précédents on peut donc dire que, d'une manière générale, l'existence d'une anomalie dans la valeur de la réfractivité laisse prévoir une anomalie beaucoup plus grande et par conséquent plus nette du pouvoir rotatoire, magnétique. D'autre part, les substitutions latérales au voisinage des noyaux furylique et benzénique entraînent, comme on l'a vu, une exaltation considérable qu'on ne retrouve pas dans l'étude de la réfraction moléculaire. Et si l'on considère l'emploi étendu que les physiciens et les chimistes ont fait des données réfractométriques, il semble qu'il y aurait intérêt à reprendre d'une façon systématique le même genre de recherches par la méthode polarimétrique.

CHAPITRE IV

Parachors.

Parmi les propriétés additives des molécules, l'une des plus récemment étudiées est le Parachor.

Sugden a dénommé ainsi la fonction.

$$P = \frac{M}{D - d} \times \gamma^{1/4}$$

où M : masse moléculaire

D : densité du liquide

d : densité de la vapeur

γ : tension superficielle

ces constantes étant mesurées à la même température.

La nature du parachor est donc essentiellement différente de celle des propriétés additives étudiées précédemment (réfraction moléculaire ou pouvoir rotatoire magnétique).

Sugden a montré que la valeur de cette fonction, indépendante de la température, pouvait être calculée *a priori* pour un composé déterminé sous forme d'une somme d'incréments attribués aux atomes, aux liaisons chimiques de nature diverse entre les atomes et aux cycles contenus dans les molécules.

L'équation de dimension du parachor est complexe :

$$[P] = L^3 \times (M \times T^{-2})^{1/4}$$

et il est difficile de donner à cette constante une signification précise.

Elle fait intervenir en effet la tension superficielle qui est un phénomène moléculaire (elle disparaît dans les gaz dont les molécules sont monoatomiques). Il peut donc sembler étrange d'attribuer aux atomes des incréments qui dépendent de la tension superficielle.

$\frac{M}{D - d}$ est le volume moléculaire. Aussi, différents auteurs ont-ils essayé de comparer le parachor au volume moléculaire critique (Sugden : $\frac{P}{V_c} = K$, K étant peu différent de 0,77)(1) ou au volume moléculaire au 0 absolu (D. Eucken : $\frac{P}{V_0} = 2,9$) ou de le relier à l'équation de Van der Waals (Aten) (2).

On a également essayé de comparer le parachor avec la réfraction moléculaire. Mais le parachor et la réfraction moléculaire ne font pas intervenir les mêmes facteurs et il ne semble pas possible que le rapport $\frac{P}{R \cdot M}$ soit constant.

Néanmoins, il est un fait expérimental certain, c'est que le parachor calculé d'après les incréments de Sugden concorde dans un grand nombre de cas étudiés à l'heure actuelle avec le parachor expérimental, calculé d'après la formule $P = \gamma \frac{1}{4} \frac{M}{D - d}$, l'erreur relative étant légèrement inférieure à la limite donnée par Sugden, soit 3 %.

L'intérêt que présente le parachor en tant que propriété additive et du point de vue de la détermination de la structure des composés organiques, tient à ce que les incréments attribués aux fonctions susceptibles d'influences mutuelles très importantes et particulièrement aux doubles liaisons conjuguées, ne comportent pas ces exaltations considérables que l'on observe sur la réfraction moléculaire, exaltations essentiellement variables suivant les cas. Les furyl et phényl acroléines que nous avons préparées devaient

(1) Sugden, *Nature*, 1930, t. 225, p. 597.

(2) Aten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, t. 54, p. 666.

présenter à ce sujet un intérêt particulier qui nous a conduit à en déterminer les tensions superficielles en vue du calcul des parachors expérimentaux.

Nous avons utilisé dans ce but la méthode de Scarpa ⁽¹⁾ légèrement modifiée et le dispositif expérimental existant au laboratoire de M. le professeur Courtot à l'E. S. I. C. N. ⁽²⁾.

Nous pensons qu'il est utile de faire la remarque suivante : cette méthode est différente de celle utilisée par Sugden pour la détermination des tensions superficielles, mais un grand nombre de mesures effectuées sur des corps connus au laboratoire de M. Courtot, ont donné, à 0,5 % près, les nombres indiqués par Sugden.

Nous avons pensé, en conséquence, que cette méthode convenait à la détermination des parachors expérimentaux, dans le but de les comparer aux parachors théoriques calculés d'après les incréments de Sugden.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

α alcoyl, β furyl acroléines.

A) ALDÉHYDES.

Composé	t°	γ_t	D_t^t	Parachor théorique			Ecart relatif %	
				Parachor trouvé	Sugden	Munford et Phillips	S.	M. et Ph
β furyl acroléine.....	57°	40,2	1,088	282,2	277,5	275,8	1,6	2,3
	76°	38,4	1,067	283,5			2,2	2,7
α méthyl, β furyl acroléine	25°	41,9	1,089	316,9	315,9	315,8	0,3	0,3
α éthyl, β furyl acroléine..	25°	38,3	1,048	354,6	356,8	355,8	0,6	0,3
α propyl, β furyl acroléine.	25°	36,3	1,032	389,5	394,5	395,8	1,2	1,5
α butyl, β furyl acroléine..	25°	35,1	1,014	426,5	432,1	435,8	1,3	2,1
α pentyl, β furyl acroléine.	25°	32,3	0,990	461,5	472,5	475,8	2,3	3,0
α hexyl, β furyl acroléine..	25°	31,6	0,985	489,4	511,5	515,8	4,3	5,1

(1) Scarpa, *Gazz. Chim. Italiana*, 1924, t. 54, p. 881.

(2) Chaix, *Thèse de Doctorat*, p. 161. Le principe est celui de l'ascension capillaire. On compense en partie cette ascension à l'aide d'un générateur de pression relié à un manomètre de façon à amener le ménisque dans le capillaire en coïncidence avec une graduation déterminée d'un micromètre. Les visées sont faites à l'aide d'un microscope. Une enveloppe parcourue par un courant d'eau venant du thermostat utilisé pour l'étude des réfractivités permet d'opérer à température constante. L'enveloppe est percée de deux fenêtres : une pour les visées, une autre latérale pour l'éclairage. Le capillaire, obtenu par étirement d'un tube de quartz au chalumeau à oxyhydrique est étalonné à l'aide d'un liquide pur déjà étudié (Benzène).

B) DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

a) Ethers-sels.

α méthyl, β furyl acrylate de méthyle.....	25°	39,4	1,123	369,5	372,3	375,8	0,7	1,6
α éthyl, β furyl acrylate de méthyle.....	25°	38,8	1,081	414,6	411,1	415,8	0,8	0,3

b) Oximes.

Composé	t°	γ	d_t^t	Parachor trouvé	Parachor théorique		Ecart relatif %	
					Sugden	Munford et Philips	S.	M. et Ph.
Oxime de l' α propyl β furyl acroléine.....	82°	33,9	1,031	418,1	424,1		1,4	
Oxime de l' α pentyl β furyl acroléine.....	75°	33,6	0,989	502,3	502,1		0,04	

α alcoyl, β phényl acroléines.

β phényl acroléine.....	25°	53,3	1,110	321,1	322,1	321,8	0,8	0,2
α méthyl, β phényl acroléine.....	25°	41,5	1,034	357,2	361,1	361,8	1,2	1,2
α éthyl, β phényl acroléine	25°	37,9	1,013	390,1	400,1	401,8	2,5	2,9
α pentyl, β phényl acroléine.....	25°	33,0	0,973	496,2	517,1	521,8	4,0	4,9

α alcoyl, β alcoyl acroléines.

α méthyl, β éthyl acroléine	25°	30,2	0,878	261,1	266,2	267,2	1,8	2,2
α éthyl, β propyl acroléine.	25°	28,5	0,859	338,8	344,2	347,2	1,5	2,4

On voit donc que dans le cas des premiers termes surtout, la concordance est excellente. Celle-ci semble diminuer lorsque l'on s'élève dans une même série. Il nous paraît difficile de conclure formellement sur ces simples exemples. La différence pouvant provenir d'une variation des propriétés moléculaires due à l'influence de la chaîne carbonée qui s'allonge, ou bien au fait que la somme des incréments devient moins concordante, lorsqu'une partie d'entre eux (incrément de C et de H) prend la prédominance dans la molécule par rapport à ceux des autres fonctions.

A ce point de vue, il faut remarquer que les écarts sont inférieurs pour les termes élevés lorsqu'on utilise le sys-

tème d'incréments de Sugden. Les deux systèmes donnent des résultats très concordants avec l'expérience et peu différents entre eux, pour les premiers termes dans lesquels le nombre d'atomes d'hydrogène est peu différent du nombre d'atomes de Carbone.

Lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène croît par rapport au nombre d'atomes de Carbone (termes élevés) les écarts entre la théorie et l'expérience s'accroissent progressivement mais sont moins importants et croissent moins rapidement avec le système de Sugden qu'avec celui de Munford et Philips.

CHAPITRE V

Spectres Raman.

On sait, depuis les travaux de Raman (1928), que lorsqu'un milieu transparent est éclairé par une radiation monochromatique de fréquence N_0 , l'examen de la lumière réémise permet de distinguer, outre la radiation de fréquence N_0 , d'autres radiations de fréquences $N_1, N_2, \dots$. N_p supérieures à N_0 et $N'_1, N'_2, \dots, N'_p$ inférieures à N_0 . Les fréquences de réémission sont liées à la fréquence incidente par les relations simples $N_p = N_0 \pm \nu_p$.

L'ensemble des valeurs de ν_p est indépendant de la valeur de N_0 et caractérise la substance diffusante. On l'appelle le spectre Raman de la substance.

En fait, on utilise pour l'expression de ce spectre le nombre d'ondes au centimètre au lieu de la fréquence (1).

L'appareillage utilisé est celui du laboratoire de M. Donzelot à la Faculté des sciences de Nancy. La source lumineuse est constituée par un arc à mercure ; les radiations 4.047 ou 4.358 sont isolées à volonté au moyen de filtres en verre tels que le verre GG₃ de Schott (des verres GG₁₃ éliminent l'ultraviolet qui aurait pu amener une altération photochimique des produits en expérience). Les corps étaient introduits dans des tubes du modèle décrit par

(1) Soient λ_0 la longueur d'onde excitatrice λ_1 , la longueur d'onde d'une raie Raman. On calculera les nombres d'ondes par centimètre, en prenant l'inverse de la longueur d'onde exprimée en centimètres ; on aura $n_0 = 1/\lambda_0$; $n = 1/\lambda_1$. La « fréquence Raman » sera la différence de ces deux termes : $N = n_0 - n$ (pour les raies négatives). M. P. Donzelot. Thèse, p. 47.

Daure et scellés sous le vide d'une pompe à huile à un étage.

Le spectrographe est celui de la société générale d'optique dont l'objectif de chambre, de 110 mm. de diamètre, a une focale moyenne de 470 mm. La dispersion de 13 Å par millimètre à 4.100 atteint 25 Å par millimètre à 4.750. Les plaques étaient des Guilleminot superfulgur spéciales pour effet Raman.

Le dépouillement des spectres a été fait au moyen d'une machine à mesurer les spectres de Baudoin. Elle permet de déterminer la position d'une raie à 5μ près sur la plaque, ce qui amène, pour les raies fines, une incertitude de l'ordre de 2 à 3 cm^{-1} ; mais, la plupart des raies par les composés étudiés sont très larges et pour le plus grand nombre d'entre elles il faut compter sur une erreur possible de 5 cm^{-1} .

RÉSULTATS.

L'étude des spectres Raman a été faite par M. le professeur Donzelot qui a bien voulu, en outre, nous aider de son expérience pour l'interprétation des résultats. Ceux-ci ont fait l'objet d'une publication au *Bulletin de la Société Chimique* (1).

Nous rappelons que certains dérivés phéniliques étudiés dans les chapitres précédents n'ont pu à cause de leur couleur, nous donner un spectre satisfaisant. Ces composés (α méthyl, α éthyl, α pentyl, β phényl acroléines) s'altéraient sous l'action de la radiation 4.358 Å. Pour les autres, nous indiquons ci-dessous les résultats obtenus.

Nous emploierons les notations suivantes pour fixer l'intensité relative des raies : (TF) très forte ; (F) forte ; (aF) assez forte ; (m) moyenne ; (f) assez faible ; (ff) faible ; (fff) très faible ; (L) Large ; (D) diffuse.

Notons que ces intensités ne sont que très approximatives ; des déterminations correctes nécessiteraient le tracé de la courbe de sensibilité de la plaque employée et un

(1) P. Donzelot et H. Brunel : *Bull. Soc. Chim.*, août 1939.

dépouillement au microphotomètre. Ces déterminations seraient très délicates car elles exigeraient une source lumineuse d'intensité constante; de plus, les émulsions photographiques très rapides ont des sensibilités très variables.

En outre les raies Raman étant polarisées, l'appareil spectrographique joue le rôle d'analyseur. Les intensités données n'ont donc qu'une valeur relative.

α éthyl, β furyl acroléine.

286 (fff) - 383 (fff) - 474 (fff) - 681 (f) - 759 (m) - 881 (f) - 925 (f) - 936 (f) - 1018 (F) - 1072 (f) - 1085 (fff) - 1155 (F) - 1172 (aF) - 1233 (f) - 1251 (fff) - 1277 (fff) - 1389 (F) - 1472 (FF) - 1558 (aF) - 1623 (FF) - 1683 (m).

α propyl, β furyl acroléine.

258 (fffL) - 320 (fff) - 374 (ffL) - 440 (ff) - 553 (ff) - 589 (ff) - 674 (mL) - 761 (F) - 843 (fff) - 879 (F) - 928 (m) - 936 (m) - 1016 (FL) - 1067 (F) - 1086 (m) - 1153 (FL) - 1166 (m) - 1199 (ff) - 1251 (m) - 1276 (m) - 1302 (fff) - 1388 (F) - 1470 (FF) - 1561 (aF) - 1621 (FFL) - 1672 (m).

α butyl, β furyl acroléine.

261 (ffff) - 301 (fff) - 375 (ff) - 561 (fff) - 590 (ff) - 674 (m) - 758 (aF) - 792 (fff) - 880 (aF) - 920 (mL) - 1014 (FL) - 1070 (aF) - 1080 (aF) - 1154 (FTL) - 1207 - (fff) - 1240 (ff) - 1249 (ff) - 1276 (f) - 1298 (fff) - 1387 (aF) - 1468 (FFL) - 1522 (ff) - 1561 (aF) - 1621 (FFL) - 1673 (m).

α pentyl, β furyl acroléine.

227 (BL fff) - 294 (BTL ff) - 373 (BLf) - 562 (fL) - 589 (f) - 673 (aFL) - 757 (TF) - 878 (F) - 925 (aF) - 933 (aF) - 956 (f) - 975 (f) - 1014 (TF) - 1068 (TF) - 1083 (TF) - 1100 (f) - 1151 (FL) - 1192 (ff) - 1226 (f) - 1243 (f) - 1273 (m) - 1385 (TFL) - 1468 (TFL) - 1561 (F) - 1620 (TFTL) - 1674 (aF).

α méthyl, β éthyl acroléine.

450 (fff) - 512 (fff) - 1039 (f) - 1217 (f) - 1259 (f) - 1381 (fff) - 1452 (fff) - 1639 (aF) - 1680 (aF).

α éthyl, β propyl acroléine.

975 (f) - 1062 (ff) - 1079 (m) - 1206 (fff) - 1234 (f) - 1368 (ffff) - 1404 (fff) - 1450 (f) - 1640 (F) - 1684 (aF).

Les spectres des dérivés furyliques présentent les caractères que l'on pouvait attendre de corps possédant plu-

sieurs doubles liaisons conjuguées : à savoir, déplacement des raies et renforcement de l'intensité générale du spectre.

Signalons d'autre part un élargissement remarquable de la plupart des raies ; élargissement qui ne peut être rapporté à des variations de température pendant la pose (la construction et l'installation du local ne permettant pas d'envisager une semblable hypothèse) et qu'on pourrait peut-être relier à une certaine aptitude de ces molécules à se grouper.

Par suite de l'absorption des corps en expérience, l'excitation par la raie 4.047 n'a pu être utilisée pour étudier les fréquences Raman inférieures à 1.500. Néanmoins, d'après l'allure des raies que l'on retrouve d'une façon assez constante, on peut conclure pour les dérivés furyliques à l'existence d'une raie au voisinage de 2.920 et d'une autre au voisinage de 3.150.

L'examen des tableaux de nombres montre enfin que, dans les dérivés étudiés, les raies principales du furane d'une part, et de l'acroléine d'autre part, réapparaissent avec des fréquences voisines et des intensités à peu près conservées. L'effet Raman semble donc indiquer que dans les produits de crotonisation du furfurol avec les aldéhydes aliphaliques normales, le radical furyl et l'acroléine conservent une notable individualité, ce que l'on a effectivement constaté dans l'étude chimique. De plus, l'examen des termes successifs ne montre que de faibles variations des fréquences Raman lorsqu'on passe d'un terme à l'autre, alors que (nous l'avons signalé dans les chapitres précédents) les autres propriétés optiques (réfraction moléculaire, dispersion, pouvoir rotatoire magnétique) subissent quand on s'élève dans la série d'importantes variations.

Ce fait ne saurait manquer d'être rapproché de la constance des termes du second ordre (exaltation de la réfraction moléculaire et du pouvoir rotatoire magnétique) observée au cours de l'étude de ces propriétés. Ces « termes de structure » ne varient pas sensiblement quand on s'élève dans la série furylique. Par ailleurs, les propriétés chimiques des différentes furyl acroléines α substituées sont voisines ;

seules les vitesses de réaction diminuent, toutes choses égales, quand la chaîne α substituante s'allonge. Il semble donc que, dans le cas de ces différents homologues, si les propriétés optiques précédemment étudiées nous fournissent un excellent moyen de contrôle de la pureté, l'effet Raman qui dépend des fréquences propres de la molécule, donc des énergies de liaison, est en relation beaucoup plus directe avec le comportement chimique.

Conclusions générales.

Les conclusions à tirer des résultats de notre étude ont été développées à la fin des différents chapitres. Nous les résumons rapidement.

Dans une première partie nous avons :

1° Exposé une méthode générale de condensation et de crotonisation des aldéhydes en milieu alcalin ; méthode permettant de réduire au minimum dans chaque cas particulier la quantité de résine formée. Ce résultat est obtenu par le choix des conditions expérimentales et surtout par une adaptation convenable de l'activité de la solution alcaline à la réaction que l'on désire obtenir afin que celle-ci se développe dans les conditions expérimentales les plus favorables au meilleur rendement. On utilise pour cela des solutions concentrées de carbonates alcalins auxquelles on ajoute une quantité d'alcali variable suivant les cas. La température doit se maintenir entre certaines limites. On arrête la réaction au moment où la concentration en produit de condensation cherché est telle que les condensations secondaires commencent à prendre une vitesse appréciable.

Nous avons cité un certain nombre d'exemples de préparations réalisées suivant cette méthode dans trois séries différentes en soulignant que nous nous sommes particulièrement attaché à mettre au point la préparation des α alcoyl β furyl acroléines en vue de leur étude physico-chimique. Nous avons obtenu des rendements variant de 50 à 85 % suivant les termes préparés ;

2° Nous avons fait une étude chimique des produit obtenus dans ces préparations, afin de les identifier, de noter les variations de certaines propriétés dans chaque série et de vérifier leur formule ainsi que leur pureté indispensable pour l'étude optique.

Nous avons également préparé dans le même but certains dérivés des aldéhydes (acides, éthers-sels, oximes).

Dans la deuxième partie, nous avons procédé à l'étude méthodique des propriétés optiques et des propriétés additives en relation avec la structure moléculaire.

1° Les indices de réfraction sont très élevés pour les β furyl et phényl acroléines, α substituées; ils le sont beaucoup moins pour les β alcoyl acroléines α substituées. Ils semblent varier considérablement en fonction de la température.

Les dispersions sont particulièrement importantes et augmentent rapidement quand on se déplace vers les faibles longueurs d'ondes. Le phénomène est plus accentué dans la série furylique que dans la série benzénique. Il l'est beaucoup moins dans la série des β alcoyl acroléines. Les courbes de dispersion que nous avons tracées traduisent clairement ce phénomène.

Les éthers sels dérivés des aldéhydes ont des caractères optiques moins accentués.

Les oximes ont, à des températures de 75-80°, sensiblement la même courbe de dispersion que les aldéhydes correspondants à 25° ;

2° Les réfractions moléculaires accusent une exaltation voisine de 6 et sensiblement constantes dans la série furylique où les deux doubles liaisons du noyau interviennent au point de vue de la conjugaison. L'exaltation est moindre dans la série benzénique où une seule des doubles liaisons du noyau intervient dans la conjugaison. Les β alcoyl acroléines ont des exaltations beaucoup plus faibles ;

3° Les pouvoirs rotatoires magnétiques présentent une variation très régulière dans la série furylique du deuxième au septième terme (augmentation d'environ huit unités pour $[\Lambda]_M \times 10^5$ entre deux termes consécutifs); mais du premier au second terme, la substitution latérale d'un radical méthyl entre les deux doubles liaisons conjuguées $\text{CH} = \text{CH}$ et $\text{C} = \text{O}$, fait croître de 25 unités le pouvoir

rotatoire moléculaire. Dans la série benzénique un phénomène semblable peut être constaté.

4° La mesure des tensions superficielles par la méthode de l'ascension capillaire, nous a permis de calculer les parachors expérimentaux. Ceux-ci comparés aux parachors théoriques calculés d'après les incréments de Sugden et de Munford et Philips, montrent une concordance excellente dans le cas des premiers termes où le nombre d'atomes de C est peu différent du nombre d'atomes d'H. Les différences s'accroissent quand on s'élève dans les séries. Elles restent cependant moins importantes quand on utilise les incréments de Sugden que si l'on emploie ceux de Munford et Philips.

5° Les spectres Raman des α alcoyl β furyl acroléines présentent les caractères des spectres de composés possédant plusieurs doubles liaisons conjuguées : déplacement des raies et renforcement général du spectre. On constate également un élargissement considérable de la plupart des raies. D'autre part, on retrouve les raies du furane et de l'acroléine avec des fréquences voisines et des intensités à peu près conservées et il y a peu de changement dans les fréquences caractéristiques quand on passe d'un terme au suivant. Ce fait est en accord avec la constance de l'exaltation des autres propriétés optiques (R. M., P. R. M.). Enfin, étant donné qu'au point de vue chimique, le radical furyl et l'acroléine conservent, dans les dérivés étudiés, une notable individualité, l'effet Raman qui traduit ce fait paraît être de toutes les propriétés optiques étudiées, celle qui est le plus directement en relation avec le comportement chimique des molécules.

Nous avons rencontré dans cette étude optique d'assez grandes difficultés dues à l'instabilité des substances étudiées et particulièrement des furyl acroléines qui, en quelques heures, se colorent en brun noir. Même sur des composés préalablement purifiés avec soin, toutes les mesures devaient être immédiatement précédées d'une rectification très attentive.

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

<i>Am. Chem. J.</i>	American Chemical Journal, Baltimore.
<i>Ann. chim. phys.</i>	Annales de chimie et de physique. Paris.
<i>B. ou Ber.</i>	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
<i>Bl. ou Bull. soc. chim.</i>	Bulletin de la Société chimique, Paris.
<i>C. R.</i>	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Paris.
<i>Gazz. chim. ital.</i>	Gazzetta chimica italiana, Palerme.
<i>Lieb. Ann.</i>	Annalen der Chemie und Pharmacie (von J. Liebig), Leipzig.
<i>Monatsh.</i>	Monatshefte für Chemie, Vienne.
<i>Rec. trav. chim. des Pays-Bas.</i> ...	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Leyde.
<i>R. G. S.</i>	Revue Générale des Sciences, Paris.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	3

PREMIÈRE PARTIE

Préparations, Etude Chimique, Constantes.

CHAPITRE I. — <i>Préparations</i>	13
I. α alcoyl, β alcoyl acroléines	17
II. α alcoyl, β furyl acroléines.....	21
III. α alcoyl, β phényl acroléines	25
CHAPITRE II. — <i>Etude chimique, caractères physiques et constantes des composés préparés</i>	27
I. Généralités sur les dosages effectués	27
II. Etude des α alcoyl, β furyl acroléines.....	29
Préparation et étude de quelques acides et éthers-sels dérivés des aldéhydes.....	36
III. Etude des α alcoyl, β phényl acroléines.....	40
IV. α alcoyl, β alcoyl acroléines	43
V. Identification du produit de condensation de l'aldol.....	44

DEUXIÈME PARTIE

Etude des propriétés optiques et des propriétés additives.

INTRODUCTION.....	49
CHAPITRE I. — <i>Dispersion</i>	53
I. α alcoyl, β furyl acroléines.....	53
II. α alcoyl, β phényl acroléines	60
III. α alcoyl, β alcoyl acroléines.....	63

CHAPITRE II. — <i>Réfractions moléculaires</i>	64
CHAPITRE III. — <i>Pouvoir rotatoire magnétique</i>	69
CHAPITRE IV. — <i>Parachors</i>	77
CHAPITRE V. — <i>Spectres Raman</i>	82
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	87
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	90

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Le pouvoir rotatoire magnétique en relation
avec les propriétés chimiques
des composés organiques.

Vu et approuvé :

Nancy, le 6 juillet 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. CORNUBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 7 juillet 1939.

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.

